Chem 256-10

<366070382800016

<366070382800016

Bayer. Staatsbibliothek

R

Ueber

die neuern

Gegenstände der Chymie

Zehntes Stück.

Vorzüglich

über das Chromium, Titan, Tellur, Wolfram und andere Metalle, nebst fernerer Entwickelung der quantitativen Ordnung

von

D. J. B. Richter,

Königl. Preuß. Bergassessor und Arcanist an der Berlinischen Porcellanmanufactur-Commission; der Königl. Großbrittannischen Societät zu Göttingen, der Churfürstlich Bayerschen Academie der Wissenschaften zu München, der Gesellschaft naturforschender Freunde zu Berlin, und der Märkischen ökonomischen Gesellschaft zu Potsdam Mitglied.

Παντα (ΘΕΟΣ) μετρω και αριθμω και σταθμω διεταξε.

Sapient. cap. 11. v. 22.

Breslau, Hirschberg u. Lissa in Südpreussen, 1800.

Bey Johann Friedrich Korn dem Aeltern.

Der Buchladen in Breslau ist neben dem Königl. Ober-Zoll- und Accis-Amt auf dem großen Ringe.

BIBLIOTHECA
REGIA
MONACENSIS.

Bayerische
Staatsbibliothek
München

Sr. Excellenz

dem

Russisch Kayserlichen Wirklichen Cammerherrn

Herrn

Grafen von Mousslin-Pouschkin

widmet,

vorzüglich in Hinsicht

der Platina und des neuendeckten Metalles

Chromium,

diese kleine Fortsetzung chymisch mathematischen Fleißes

als ein ächtes Merkmahl der besondern

Verehrung

der Verfasser.

Gustchen von Molkin-Pouletkin

Vorbericht.

Vielleicht glaubten einige meiner Leser, die von mir gelieferten Betrachtungen über die neuern Gegenstände der Chymie wären mit dem neunten Stück geschlossen worden; denn seit Erscheinung desselben sind nun bereits zwey Jahre verflossen: Nicht der Mangel an Erkenntnißquellen für den mathematischen Theil der Chymie und noch weniger der Mangel an Begierde die Eroberungen der Meßkunst in dem chymischen Gebiete so viel als möglich fortzusetzen, sind die Ursachen der Verzögerung, sondern vielmehr eine Amts- und Ortsveränderung; zugleich aber wird auch der Inhalt dieses zehnten Stückes die spätere Erscheinung desselbigen rechtfertigen. Sowohl die gänzliche Unbekanntschaft mit den erst seit kurzer Zeit entdeckten metallischen Stoffen, als

auch die Schwierigkeiten, die sich öfters ereigneten, wenn der Weg zur Ausmittelung quantitativer Verhältnisse gebahnet werden sollte, veranlasseten mancherley fruchtlos abgelaufene Versuche, mit deren Erzählung ich dem geneigten Leser weder seine Zeit rauben, noch auch durch eine hierdurch größer werdende Bogenzahl auf Kosten des Käufers eine Quelle zur Erstattung der Unkosten aufsuchen will.

Meine am Schluß der Inhalts-Anzeige dieses zehnten Stückes beygefügte Bitte wird mir jeder billig denkende Leser verzeihen, wenn ich die Bewegungsgründe, die mich veranlasseten, selbige grade an diesem Orte abdrucken zu lassen, ganz offenherzig anzeige. Ich glaube nehmlich aus verschiedenen über meine Abhandlungen öffentlich gefälleten Urtheilen wahrgenommen zu haben, daß manches ungünstige Urtheil blos in dem Nichtlesen des Vorberichtes seinen Grund hat. Die Achtung, welche ich auch solchen Männern schuldig zu seyn, mich überzeugt halte, welche uns zwar öfters die gebührende Schonung zu verweigern scheinen, dabey aber doch edle Wahrheitsliebe besitzen; ich sage, diese solchen Männern

nern schuldige Achtung macht mir jenen Glauben zur Pflicht. Ich glaube demnach auch, daß Herr Professor **Tromsdorf**, als er in seinem Journal der Pharmacie 7ter Band 1tes Stück S. 300 die Recension der zweyten Auflage des ersten Stücks: **Ueber die neuern Gegenstände der Chymie** abfassete, den Vorbericht zu jener zweyten Auflage zu lesen nicht erst für nöthig erachtet; denn sonst würde er gewiß richtiger geurtheilet haben, weil in erwähntem Vorbericht die Ursachen angezeigt sind, warum keine gänzliche Umarbeitung ohne Nachtheil des ganzen vorgenommen sondern nur eine Berichtigung durch Anmerkungen veranstaltet werden konnte. Ueberdem ist es eben nicht richtig, wenn Herr Professor **Tromsdorf** urtheilet, daß in Ansehung der Knochenerde die Leser einen längst wiederlegten Irthum unbilligerweise noch einmahl bezahlen; denn wenn auch späterhin in der Stöchiometrie und in den Berichtigungen zur 2ten Auflage gezeigt worden, daß die Knochenerde keine eigenthümliche Erde, sondern eine neutrale Verbindung sey, so behält doch die Bekanntmachung der Erscheinungen, welche die Knochenerde mit

Säuren hervorbringt, jederzeit ihren Werth in der chymischen Kenntnissphäre; die Anzeige dieser Erscheinungen, die von sehr wichtigen Folgen auf die gesammte Chymie ist, verdienet an und für sich selbst schon einen Platz. Wie wahr dies sey, erhellet aus dem Aufsatze, welchen die Herren Fourcroy und Vauquelin in dem Scherschen Allgem. Journal der Chemie 1799. 2ter B. 12tes Heft S. 699. u. f. geliefert. Es sind daselbst viele Erscheinungen angezeigt, die bereits von mir (sowohl im ersten Stück als auch in der angewandten Stöchiometrie 1ster Abschnitt) bemerkt worden; Allein sehr unrichtig ist die Meinung dieser Chymisten S. 705. des obigen Journals, nehmlich: daß aus einer mit Säuren bewirkten Auflösung der Knochenerde, durch kohlensaures Alkali alle Kalcherde kohlensauer niedergeschlagen werde.

Diejenigen Herren Zeitgenossen welchen meine hin und wieder abweichende Nomenclatur und meine Art zu schließen nicht behagen will, bitte ich angelegentlich, wenn sie mich öffentlich tadeln, dem Leser zugleich meine Gründe vorzulegen, und wenn dies geschiehet, selbige

nicht

nicht etwa durch Weglassung solcher Sätze abzukürzen, die zur Schlußfolge wesentlich nothwendig sind. Ich glaube eben das Recht wie jeder meiner Gegner zu haben, wenn ich mich auf das Postulat berufe: audiatur et altera pars. Sehr gern will ich mich nach jeder Nomenclatur bequemen, wenn sie nur deutsch und zugleich richtig ist. Ich dringe niemanden die meinige auf, und habe auch nicht einmal im entferntesten den Wunsch geäußert, ein Nomenclator werden zu wollen, sonst würde ich längst versucht haben, eine systematische, auf Geschlechter, Gattungen und Individuen beziehende Nomenclatur zu entwerfen: Diese Ehre will ich aber gerne denjenigen überlassen, die hiezu einen dringendern Beruf fühlen, als ich zu haben glaube, und die mehrere Zeit übrig haben, Nomenclaturen zu entwerfen, und den Fehlern der bereits vorhandenen ihren Schleyer abzuziehen. Allein auf die Erlaubniß mich unter **Deutschen** der **deutschen** Sprache in der Nomenclatur **da** zu bedienen, wo ich zweckmäßige Ausdrücke finden kann, und nur alsdenn zu fremden Sprachen meine Zuflucht zu nehmen, wenn die Muttersprache nicht reich genug ist,

auf diese Erlaubniß werde ich wohl hoffentlich als ein **Deutscher**, der so wie jeder Ausländer seine Mutterſprache zu cultiviren verpflichtet iſt, Anſpruch machen dürfen. Ich wünſchte im Stande zu ſeyn, mehrere Stoffe mit kurzen deutſchen Nahmen bezeichnen zu können, wie in Hinſicht des Lebensſtoffes *) (ſogenannten Sauerſtoffes, Oxigens), Lebensſtoffung (ſogenannte Säuerung, Oxigeniſirung), Brennſtoff und Brennſtoffung, brennſtoffen, entbrennſtoffen, lebensſtoffen, entlebensſtoffen, wärmeſtoffen und entwärmeſtoffen, geſchehen iſt. Wem mit Herrn Bergrath **Dr. Scherer** (Man ſehe deſſen Nachträge zu den Grundzügen der neuern chemiſchen Theorie S. 16.) die Härte derſelben zu fühlbar werden ſollte, der beliebe zu bedenken, daß ich den Stoff, ohne welchen kein Leben möglich iſt, mit eben dem Recht Lebensſtoff nennen kann, als man einen Stoff der die Macht das Leben endigen zu können, mit vielen Andern gemein

*) Ehemals ſagte ich Lebensluftſtoff; ich bekenne daß die Erſtere Luft ſehr füglich wegbleiben kann, wodurch der Ausdruck abgekürzt wird, und der Sache noch eben ſo angemeſſen bleibt als vorhin.

gemein hat, Stickstoff nennet, und welchen Herr Dr. Scherer sogar zur Benennung der Salpetersäure braucht, indem er sie Stickstoff-säure nennet. Wiege, lieber Leser, die Härte jedes meiner obigen deutschen Ausdrücke mit der Härte der Ausdrücke: Desoxidation, Stickstoff-säure, azotische Säure, Stickstoffgesäuret u. d. gl. unbefangen ab, und dann sage, welche von bei-den deiner deutschen Mundart und der Sache angemessener sind; wenigstens wirst Du das un-partheiische Urtheil fällen, daß der Stickstoffer und Stickstoffsäurer den Lebensstoffer keiner Härte in der Aussprache beschuldigen könne, ohne sich zugleich selbst in den Stand des Ange-klagten zu versetzen.

Ob die Ausdrücke womit ich bisweilen Salze bezeichnet habe, so willkührlich gewählt sind, wie Herr Bergrath **Scherer** behauptet, mögen die übrigen Leser meiner Schriften beur-theilen; so viel ist mir bekannt, daß ich in Be-nennungen niemals nach Willkühr verfahre, sondern dazu jederzeit meine Gründe habe; diese aber mit Weitläuftigkeit auseinanderzusetzen, oder wohl gar bis zum Ueberdruß zu wiederho-

len,

len, halte ich mich nicht befugt, ob ich gleich darüber eben keine Rüge fürchten würde, und es der Finanzspeculation weit zuträglicher ist, statt mühsame und langwierige Versuche in wenigen Zeilen zu beschreiben, und die in wenig Zahlen bestehenden Resultate, die Geduld auf die Probe setzender Rechnungen abdrucken zu lassen, lieber eine Menge Blätter mit bloßem Raisonnement auszufüllen. Ich bin weit entfernet die von Herrn Bergrath Scherer gewählten Ausdrücke auf derjenigen Wage abzuwiegen, worauf er die meinigen abwiegt; mich dünkt aber, es werde z. B. wohl kein größerer Fehler seyn, mit Macquers chym. Wörterbuch 5ter Theil S. 593. tartarisirter (oder weinsteinisirter) Weinstein zu sagen, als mit Herrn Dr. Scherer S. 433. von concentriertem Alkohol zu reden; denn ein Weingeist welcher der Concentration fähig ist, kann nicht füglich Alkohol genennet werden. Sobald einmal die größte Anzahl angesehener gründlicher Scheidekünstler sich über eine gewisse Nomenclatur vollkommen vereinigt haben werden, so werde ich, der ich nicht nur das Lernen bequemer als das Lehren finde, sondern auch

allgemein

allgemein verständlich zu werden, mich nach dem Maaß meiner Kräfte bestrebe, gewiß nicht der letzte seyn, welcher der Coalition beytritt; selbst dann, wenn dieser wünschungswerthe Zeitpunkt noch so ferne seyn sollte, daß ich bey der alten Mundart grau worden, und im hohen Alter eine neue Sprache zu erlernen mich bemühen müste.

Sehr gern möchte ich einen Beweiß von dieser meiner Bereitwilligkeit schon jetzt dadurch an den Tag legen, daß ich nach dem Rath des Herrn Bergrath **Scherer** S. 116 den Lichtstoff firmelte und ihn Brennstoff nennete, allein hierdurch würde in meinem nicht auf Hypothesen sondern auf Erscheinungen gebaueten System eine sehr große Verwirrung entstehen. Indem Herr Bergrath **Scherer** mich einer besondern Art die Verschiedenheit des Lichtes von der Wärme zu schließen, beschuldiget, hat er gar nicht bedacht, daß uns die unter übrigens gleichen Umständen erfolgende Verschiedenheit der Erscheinungen zweyer (oder mehrerer) Dinge an einem dritten gemeinschaftlichen, zum Schluß auf die Verschiedenheit dieser Dinge selbst berechtiget.

Dies

Dies sind keine Hypothesen, wie S. 215 behauptet wird. Wenn erwähnter Schluß etwa von irgend einem System confiscirt werden sollte, so würde dieses System auch gehalten seyn, alle Körper für einerley zu halten, so sehr sie auch in ihren Erscheinungen von einander abweichen. Herr Professor **Link** hat nur die Erscheinungen angezeigt, welche das Licht bey verschiedenen Körpern in Ansehung der Erwärmung hervorbringt, ohne sich auf die aus dieser Verschiedenheit in Hinsicht der Zusammensetzung des Lichtes zu ziehenden Schlüsse näher einzulassen; wenn daher Herr Bergrath **Scherer** die Erklärung des Herrn Professor **Link** gegen meine Schlußfolge citirt, so ist der Gründlichkeit jener Erklärung unbeschadet, dies eben so anzusehen, als wenn eine bloße Hypothese entgegengestellet worden wäre. Ueberdem ist die vom Herrn Prof. **Link** gegebene S. 114 angeführte Erklärung der Wärme mit Licht und ohne Licht, selbst eine Hypothese, wie sogar Herr Dr. **Scherer** daselbst zugiebt.

Ich dulde es vom Herrn Bergrath Scherer ohne mich gekränkt zu glauben, wenn er S. 135.

über die von mir angenommene empirische Imponderabilität des Wärmestoffs und über die reine Anschauung einer einfachen Verwandtschaft in einem etwas spottenden Ton redet, ohnerachtet dieser Ton meistens den beabsichtigten Zweck, nehmlich die Sinnesänderung verfehlet. Einem Autor auf einer viele Jahre lang einsam betretenen dornigen Bahn Schritt vor Schritt nachzufolgen, um ihn mit Billigkeit beurtheilen zu können, ist nicht jedermanns Lieblingssache, noch weniger aber das Werk eines bloßen Durchlesens. Wie ich die Imponderabilität des Wärmestoffs und die (empirisch nur mittelbar anschaubare) einfache Verwandtschaft als Grund der übrigen (unmittelbar empirisch angeschaueten) zusammengesetzten Verwandtschaften erkläre, wissen diejenigen meiner Leser, welche den ausführlichen Erörterungen dieser Gegenstände *) die gehörige Aufmerksamkeit gewidmet haben. Herr Dr. Scherer wird es meinem

*) Man sehe z. B. in Ansehung der Imponderabilität des Wärmestoffs, Thermimetrie (oder reine Stöchiometrie 2ter Abschnitt) §. CVII. Anmerkung.

meinem nun einmal an Zahlen und Formen von Raum, Zeit und Gewicht gewöhnten Kopf zu gute halten, wenn ich mich von der Richtigkeit seiner philosophischen Deduction, in so ferne sie meine Sätze wiederlegen soll, bis jetzt nicht überzeugen kann, so rühmlich, welches ich hiermit öffentlich bekenne, auch übrigens der Scharfsinn ist, mit welchem Herr Bergrath Scherer manche neue Wahrheiten ans Licht gestellet, und dagegen Irthümer in die Finsterniß geschickt hat.

Die Bedenklichkeit, welche in der Allgem. deutschen litter. Zeitung ein Herr Recensent des 5ten St. dieser Fortsetzung gegen die Richtigkeit einer Methode machte, nach welcher ich die specifische Lebensstoffung des Schwefelsubstrates in der Vitriolsäure finde, sind von Herrn Bergrath Scherer S. 387. u. f. referirt worden; da mich nun dieser philosophische Chymist S. 116. einer so besondern Art zu schließen beschuldiget, so bewundre ich sehr, wie dem Scharfsinn desselben die große Inconsequenz jener Bedenklichkeit habe entgehen können. Ich habe diese Inconsequenz bisher darum nicht rügen wollen, um der Exemplificirung eines mir von oberwähnten Herrn

Recen-

Recensenten gemachten ungerechten Vorwurfs „daß ich verdienten Männern den Text lese“ auszuweichen, und weil ich noch überdies glaubte, die Inconsequenz falle zu deutlich in die Augen, als daß sie erst einer Erörterung bedürfte. Da aber diese Inconsequenz von Herrn Bergrath Scherer als Consequenz betrachtet wird, so ist zu vermuthen, daß noch mehrere sonst forschende Männer, wenn sie mit den stöchiometrischen Sätzen nicht hinreichend bekannt sind, in verba Magistri schwören möchten. Um die erwähnte Inconsequenz einzusehen, darf man nur folgendes merken. Nach dem von Herrn Berthollet auf unrichtige Neutralitäts-Bestimmung gegründeten und angegebenen Verhältniß zwischen Schwefel und Lebensstoff, wenn Vitriolsäure entstehet, sollen 1000 Theile Schwefel 449 Theile Lebensstoff bedürfen; der stöchiometrische Versuch in dem 5ten Stück S. 125 u. f. giebt hingegen statt 449 die Zahl 1381 an; letztere weichet nicht nur von ersterer ab; sondern sie ist auch noch über dreymal größer. Nach dem Bertholletschen Verhältniß entstehen also aus 1000 Theilen Schwefel nur 1449 Theile Vitriolsäure, in

dem stöchiometrischen Versuch aber 2381, das ist noch über die Hälfte mehr als nach Herrn Berthollet. Um das stöchiometrische Verfahren verdächtig zu machen, sagt nun jener Herr Recensent und mit ihm Herr Dr. Scherer „es „sey in diesem Verfahren ein Theil einer flüchti„gen schwefelichen Säure mit den salpetersauren „Dämpfen entwichen.“ Also weil ein Theil entwichen ist, soll die Masse der rückständigen Schwefelsäure mehr betragen als sie betragen würde, wenn nichts entwichen wäre? Herrschet in dieser Schlußfolge keine Inconsequenz, so giebt es in Wahrheit! auch **alsdenn** keine dergleichen mehr, wenn ein Satz unmittelbar sich selbst widerspricht.

Meine Bitte die ich schon sonst gethan, wiederhole ich demnach angelegentlich, nehmlich die stöchiometrischen Sätze, und die größtentheils mit einer systematischen Ordnung prangenden Zahlenverhältnisse, welche wir der Stöchiometrie zu verdanken haben, aufmerksam mit einander zu vergleichen, ehe man Einwürfe macht, die nicht aus dem Reiche der Wirklichkeit sondern aus dem Reiche der Möglichkeit entlehnt wor-

den.

den. Diese Bitte sey zugleich eine Antwort auf den Herrn Recensenten des 8ten Stückes dieser Fortsetzung in den Göttingischen Anzeigen von 1798, 71tes Stück S. 697. u. f. In dieser Recension werden ebenfalls aus dem Reiche der Möglichkeit solche Einwürfe hergeholt, deren Ungrund in der Wirklichkeit durch Vergleichung der stöchiometrischen Wahrheiten und der aufgefundenen Verhältnisse unter sich selbst, längst erwiesen ist.

Die Lehrsätze der Stöchiometrie führen eine innere Nothwendigkeit mit sich, und können construirt werden, mithin gelten sie als Sätze a priori; ihre Anwendung beruhet blos darauf, ob die wahrgenommenen Erscheinungen den Bedingungen subordinirt sind, welche der anzuwendende Lehrsatz in sich schließet; so oft dies der Fall ist, enthalten die Lehrsätze einen sichern Maasstab, nach welchem man die Richtigkeit oder Unrichtigkeit der vermittelst Versuche aufgefundenen Verhältnisse durch Vergleichung derselben unter einander selbst beurtheilen kann. Diese Vergleichung nach obigem Maasstabe ist in einer Wissenschaft, wo die Anwendbarkeit der Lehrsätze

sich blos auf Erfahrung beziehet, schlechterdings erforderlich, man kommt hierdurch dem Wahrheitspunkte endlich so nahe als man es nur verlangen kann.

Wie richtig das sey, was so eben gesagt worden, kann man aus den Fortschritten erkennen, welche die Stöchiometrie seit acht Jahren gemacht hat. Anfänglich wurden nur die Grundzüge entworfen, ohne darauf zu sehen, welche Hindernisse sich der Anwendung entgegenstellen würden; dahero auch jetzt wegen dieser Hindernisse mehrere Sätze jenes ersten Grundrisses für invalide erkläret, und ihre Stelle durch andere sehr wichtige, deren Existenz man damals nicht einmal ahnete, ersetzt worden sind. Man veranstaltete Versuche ohne zu muthmassen, daß in den aufgefundenen Verhältnissen irgend eine sich auf Quantität beziehende Ordnung Statt finden würde. Als man die sp. Neutralitätsverhältnisse der damals bekannten vier alkalischen Erden aufgefunden hatte, bemerkte man, daß die Unterschiede derselben ein Produkt aus einer unveränderlichen Größe in die Zahlen 1, 3, 19 sey, und dies brachte auf die Vermuthung, daß die Neutralitäten

tralitäten dieser Erden in die Reihe 0, 1, 3, 5, 7, 9, 11, 13, 15, 17, 19 gehören könnten, und man Hoffnung habe, mehrere zu entdecken. Die ein paar Jahre nachher entdeckte Strontianerde bestätigte die Vermuthung, indem sie ein vacantes Glied dieser Reihe besetzte. Vergleichungen der sp. Neutralitäten der vier flüchtigen unverbrennlichen Säuren, lehrten, was man so wenig als das vorige erwartet hatte, nehmlich eine geometrische Progression mit ungraden Potenzzahlen, und die nachher aufgefundenen sp. Neutralitäten der kohlenstoffhaltigen Säuren ließen sich durch Analogie in Hinsicht des Wassergehaltes der neutralen Verbindungen, ungekünstelt in eine geometrische Progression mit graden Potenzzahlen ordnen. Hiebey dachte man nicht, was nachfolgende Versuche entschieden, daß die sp. Neutralitäten der Metalle ebenfalls eine Progression wie die der alkalischen Erden, und nur mit dem Unterschiede, bilden, daß die gewöhnliche Zahlenfolge hier herrschend zu seyn schien; welcher Schein den Charakter der Wahrheit immer mehr behauptet, da alle nachher in dieser Absicht untersuchten Metalle

eine vacante Zahl besetzten. Diese Entdeckungen wurden nunmehr eine ergiebige Quelle mehrerer andrer: die stöchiometrische Bestimmung der sp. Lebensstoffung des Schwefels zur vollkommenen Säure bildete mit den von dem verewigten Lavoisier aufgefundenen sp. Lebensstoffungen der übrigen verbrennlichen unmetallischen Urstoffe eine Triangular-Zahlenprogression, in welcher noch mehrere Glieder vacant waren. Die Eroberung, welche die Stöchiometrie in dem Gebiete der Metalle gemacht hatte, zeigte den Weg das unmittelbar nicht anschaubare Substrat der Salzsäure quantitativ kennen zu lernen, und seine sp. Lebensstoffung zu bestimmen, welche ebenfalls ein vacantes Glied der Triangular-Zahlenreihe besetzte. Die Ordnung in welcher die sp. Lebensstoffungen der Metalle wachsen, wurde nunmehr auch vollständig erkannt, und man sahe, daß sie jener Triangular-Zahlenordnung in verschiedener Hinsicht entgegengesetzt sey: Endlich drückt eine erst vorigen Sommer gemachte Enddeckung allen vorigen noch ein Siegel auf; nehmlich die Substrate der vor fünf Jahren verzeichneten sp. neutralen unverbrenn-

brennlichen Säuremassen bilden, so wie die Säuremassen selbst, eine geometrische Progression, jedoch mit andern Potenzzahlen; die Verwandtschaften dieser Säuren richten sich nicht nach der Größe ihrer Massen, sondern vielmehr nach der Größe ihrer Substrate, und hierdurch wird die sp. Lebensstoffung des uns unbekannten Flußspathsäure-Substrates bekannt, welche abermals ein vacantes Glied jener Triangularzahlen-Reihe besetzt. Wer die besondere Ordnung, welche in den quantitativen Verhältnissen herrschet, wodurch jede Gattung Stoffe in Hinsicht der andern sogar einen besondern quantitativen Charakter besitzt, etwa noch für eine Zahlen-Künsteley, oder auch für ein bloßes während der Versuche sich eingeschlichenes Ohngefähr ansehen wollte, der würde seine völlige Unbekanntschaft mit dem stöchiometrischen Lehrgebäude, verrathen, dafür aber zugleich durch ein weit größeres Maaß des philosophischen Glaubens entschädigt werden; denn es gehört ganz gewiß zur Fürwahrhaltung einer so beträchtlichen Anzahl Ohngefähre, ein weit größeres Glaubens-Maaß als man bedarf, um zu erkennen, daß

der HErr der Natur, selbige (nicht nur qualitativ, sondern auch quantitativ betrachtet) mit der bewundernswürdigsten Ordnung sowohl im Großen als im Kleinen gezieret.

Was nützt uns die Kenntniß der Quantität ohne die Kenntniß der Qualität? könnte vielleicht mancher fragen, wenn er quantitative Verhältnisse solcher Körper berechnet findet, die wir empirisch nur in Verbindung mit andern anzuschauen vermögend sind. Diese Kenntniß, antworte ich, nützt uns sehr viel; sie bahnet uns den Weg, immer tiefer in das innere der Natur einzudringen, und die Ordnung welche darinnen herrschet, von Zeit zu Zeit immer deutlicher und vollständiger einzusehen; sie lehret uns Abwege vermeiden, wenn wir den Grund der verschiedenen Verwandtschaftsfälle ausforschen wollen, und giebt uns die frohe Aussicht bey größeren Fortschritten, mit Hülfe der Mutter Meßkunst, selbst Quellen ausfindig zu machen, woraus wir den wahren Erklärungsgrund der großen Verschiedenheit der Verwandtschaften schöpfen können.

Wenn man auch die durch diese stöchiometrischen Fortschritte eröffnete Aussicht, der Natur

noch

noch mehrere Schleyer abzuziehen, nicht einmal in Anschlag bringen will, so wird man doch den bisherigen Fortschritten selbst, ihren Werth nicht abläugnen können; besonders wenn man bedenkt, welchen wichtigen Einfluß sie in die praktische und technische Chymie besitzen: Wässerige Auflösungen in wenigen Minuten nach ihrem wahren Inhalte genau zu würdigen, die Quantitäten der sich zerlegenden Körper, selbige mögen mit Wasser in Auflösung seyn oder nicht, in eben so kurzer Zeit so genau zu bestimmen, als es der technische Zweck erfordert, und hiebey an Zeit- und Materialien-Aufwand beträchtlich zu erspahren, ist doch wohl gewiß keine so geringfügige Kleinigkeit. Ich bediene mich in meinen praktischen Arbeiten schon seit mehreren Jahren, dieser Hülfsmittel, aber noch nie habe ich den Werth derselbigen so schätzen gelernet, als seit dem ich mich in einer Lage befinde, wo ich so oft genöthiget werde, Zerlegungen und Verbindungen mit sehr großen Quantitäten vorzunehmen.

Schon öfters habe ich den Wunsch öffentlich geäußert, daß mehrere Chymisten das stöchiome-

trische Gebäude näher betrachten, und dasselbe mit Versuchen die durch Mathematik geleitet sind, bereichern möchten. Es gereicht mir demnach zu großer Freude, daß ein Chymiker im Auslande *) diesen löblichen Vorsatz fasset. Man höre die eigenen Worte des Herrn Hassenfratz, wie sie in Herrn Bergrath Scherers allgem. Journal der Chemie 1799 2ter Band 8tes Heft S. 213 zu finden sind. „Paris den „10ten Brumaire. Ich gebe jetzt unter dem Titel „Aräometrie eine Reihe Abhandlungen in unsern „Annales de Ch. [1]) deren Zweck es ist, die „Chemiker mit der Methode bekannt zu ma„chen, eine Reihe Erscheinungen unter einander „zu verbinden, um ihr Gesetz zu bestimmen. „Unglücklicher Weise haben die Chemiker bis „jetzt das Studium der Mathematik versäumet, „und sind nicht im Stande, die einfache Methode „der Geometer zu verstehen u. s. w.". Bey Anales de Ch. [1]) hat Herr Bergrath Scherer in einer Anmer-

*) Noch größer würde inzwischen doch meine Freude seyn, wenn ich sagen könnte: im deutschen Vaterlande. Der geneigte Leser wird mir diese Schwachheit verzeihen.

Anmerkung auf die bisherigen stöchiometrischen Arbeiten aufmerksam gemacht, und zugleich erwähnt, daß sie auch von einem *Guiton* (Annales de Chimie T. XXV. S. 269 — 298) der Aufmerksamkeit gewidmet worden. Ich statte dem Herrn Bergrath Scherer für die mir hierdurch erwiesene Ehre hiermit öffentlich den wärmsten Dank ab, nicht etwan aus bloßem eitlem Ehrgefühl, dies wäre ein eben nicht rühmlicher Bewegungsgrund, sondern vielmehr um der guten Sache willen; denn ich kann es mit Gefühl der Wahrheit bekennen, daß mir eine Entdeckung darum nicht wichtiger ist, weil ich sie gemacht habe, und daß meine gute Laune noch nicht im mindesten beeinträchtiget worden, wenn ich das, was ich eben als Entdeckung zur Bekanntmachung niederschreiben wollte, bereits in solchen Abhandlungen fand, die nur um etwas früher erschienen, als die meinigen erscheinen konnten. Ich sehe den Hassenfratzischen Resultaten mit vieler Sehnsucht entgegen, und dies um so viel mehr, da ich bis jetzt von der Möglichkeit der Geometrie und der Lehre von den höhern Potenzen (deren Herr Hassenfratz in dem Ver-

folg

folg seiner Anzeige erwähnt) auf die chymische Verwandschaftslehre noch keinen deutlichen Begriff habe. Zugleich wünsche ich den ersten Arbeiten des Herren Hassenfratz und seiner Gehülfen ein günstigeres Urtheil als das ist, was man von meinen ersten stöchiometrischen Bemühungen gefället, welche anfänglich als Zahlengrübeleyen in den dunkelsten Hintergrund vewiesen wurden.

Die zweyte Abhandlung dieses 10ten Stücks, welche die Betrachtungen über das Chromium enthält, hat ihr Daseyn der Güte eines um die Chymie sehr verdienten Gelehrten im Auslande, nehmlich des Russisch Kaiserlichen Cammerherrn, Herrn Grafen von *Moussin-Pouschkin* zu verdanken. Je größer meine Begierde war, einen stöchiometrischen Versuch mit diesem neu entdeckten Metalle vorzunehmen, je weniger fand sich hiezu Gelegenheit; weil der Sibirische rothe Bleyspath, der dies Metall enthält, in dem Kreise meiner Bekanntschaft so selten war, daß ich auf eine zu solchem Versuch hinreichende Menge des erwähnten Minerales völlig Verzicht leisten muste. Nachdem aber von dem

Herrn

Hrn. Gr. v. *M. P.* in den Crellischen Annalen 1798. B. 1. St. 5. S. 360. öffentlich geäußerten Wunsche, den Sibirischen rothen Bleyspath stöchiometrischen Versuchen unterworfen zu sehen, glaubte ich eine vollkommene Aufforderung hiezu zu haben, und wendete mich an Se. Excellenz mit der Bitte, mir zur Erlangung einer bloß zu einem dergleichen Versuch hinreichenden Menge des chromiumsauren Bleyes behülflich zu seyn: Die Güte des Herrn Grafen sorgte nicht nur ganz unentgeldlich sondern auch so reichlich für meine Befriedigung, daß ich weit mehrere Versuche veranstalten konnte, als ich mir fürs erste vorgenommen hatte. Ich zolle demnach Sr. Excellenz in diesem Vorbericht, für diese mir mit so edler Bereitwilligkeit gemachte Unterstützung öffentlich den verbindlichsten Dank, und wünsche von Herzen, daß die für jetzt mit dem Chromium geschehenen stöchiometrischen Versuche als ein Beweis von der zweckmäßigen Verwendung des mir übersandten Vorrathes angesehen werden mögen.

Das Glück mit einem der vorzüglichsten Chymiker Deutschlands, dem wir die Entdeckung

deckung mehrerer neuer Metalle verdanken, an einem Ort zu leben, und die biedere Liebe desselben zur Wissenschaft, hat mich in den Stand gesetzt, auch einen stöchiometrischen Versuch mit dem Tellur vorzunehmen. Herr Ober-Medicinal-Rath **Klaproth** überlieferte mir hiezu seinen noch übrigen Vorrath dieses von ihm entdeckten bis jetzt noch so äußerst seltenen Metalles. Dieser Vorrath war grade hinreichend, um bey den aufzufindenden Verhältnissen die nöthige Schärfe zu erreichen. Ohne obigen glücklichen Umstand würde also ein vacantes Glied der Metallenreihe unbesetzt geblieben seyn; dies erneuert meinen herzlichen Dank an Hrn. O. M. R. **Klaproth** jedesmal, wenn ich die nun mit 20 Metallen prangende quantitative Reihe betrachte.

Man wird in diesem zehnten Stück an den Abhandlungen über die Arsenikſäure und Phosphorsäure, die Darstellung der sich auf neutrale Salze beziehenden Mächtigkeits-Tabellen wässeriger Auflösungen vermissen; zur Ausfüllung dieser Lücke bin ich genöthiget, den geneigten Leser um gütige Nachsicht bis zum folgenden

eilften

eilften Stück der Fortsetzung zu bitten. Man siehet es der äußern Gestalt der Mächtigkeits-Tabellen nicht an, daß die Anfertigung einer einzigen öfters weit mehrere Zeit hinwegraffet, als ein ganzer Bogen, worinnen nur Versuche beschrieben sind. Die Zeit bis zum Abdruck der Manuscripte war zu kurz, und meine Zeit bey den sich immer mehr anhäufenden Geschäften zu eingeschränkt; so daß ich meinen ernstlichen Vorsatz diesmahl nicht ins Werk richten konnte. Ich war demnach genöthiget, mich für jetzt mit Entwerfung der sich nur auf Arsenikſäure und Phosphorsäure selbst beziehenden Mächtigkeitstabellen zu begnügen.

So manches könnte man mir noch, in Ansehung der Ordnung im Vortrage einwenden; ich gestehe es gern, daß unter andern Umständen, eine zweckmäßigere Paragraphenordnung hätte gewählt werden können; allein in meiner gegenwärtigen Lage war dies unmöglich. Manche Versuche waren ihrer Weitläuftigkeit wegen noch nicht beendiget, als schon Manuscripte zum Abdruck gefordert wurden; ich konnte demnach das Ganze nicht überschauen, und so näherte sich

denn

denn solches mehr der Form eines Tagebuches, als der einer Sammlung systematischer Abhandlungen. Erinnerungen, welche nicht nur mit Billigkeit und Wahrheitsliebe verschwistert, sondern auch auf Wahrheit gegründet sind, werden mir jederzeit herzlich willkommen seyn, da ich die eigentliche Belohnung meiner Arbeiten nur in der Ueberzeugung suchen und finden kann, das chymische System durch Wahrheiten erweitert zu haben.

Inhalt.

Revision der Processe in Betreff des Neutralitäts-Verhältnisses der Salzsäure gegen Gold und Platina, und der daraus gefolgerten Lebensstoffung dieser beyden Metalle. Beweis der Unmöglichkeit eines Gold- und Platina-Salpeters §. 1. — — — Seite 1

Durch die Revision der Processe mit Gold und Platina erlanget der Beweis des Lehrsatzes 9tes Stück §. XXI. noch mehr Evidenz, das Lebensstoffungs-Verhältniß der unvollkommenen und vollkommenen Salzsäure 9tes Stück §. XXII. leidet durch obige Revision keine Abänderung, sondern erhält allgemeine Bestättigung. Allein das Verhältniß der vollkom-

menen Lebensstoffung des Eisensubstrates 9tes Stück §. V. wird hierdurch von 0,839 bis 0,7766 eingeschränkt — — — S. 27

Ueber die (qualitativen und quantitativen) Verhältnisse des Chromiums §. III. bis VI. 30 — 86

Zerlegung des Sibirischen rothen Bleyspathes und Wiederherstellung des reinen Bleychromiates oder chromiumsauren Bleyes, nebst einigen Erscheinungen, des das Bley vererzenden Bestandtheiles §. III. — — — — 30

Quantitatives Verhältniß, wenn die Chromiumsäure mit Metallen und Alkalien in Neutralität tritt; Lebensstoffung des Chromiumkalches, wenn er als Säure erscheinen soll; Neutralitätsverhältniß zwischen Salzsäure und Chromiumkalch; specifische Lebensstoffung des Chromium-Metalles als Bedingung der Möglichkeit seiner Auflösung in Säuren, und Neutralisirung mit denselbigen; specifische Lebensstoffung des Chromiummetalles, wenn es als Säure erscheinen soll. §. IV. — — 45

Ueber das bisweilen scheinbar verschiedene quantitative Verhältniß, in dem natürlichen und künstlichen rothen Bleyspathe (chromiumsauren Bleye), nebst einer Prüfung der von

Herrn

Herrn Vauquelin angegebenen quantitativen Verhältnisse des Chromiums §. V. S. 50

Ueber die leichteste Darstellung der Chromiumsäure aus dem natürlichen Bleychromiat (rothem Bleyspath) nebst der Erläuterung einiger besonderen Erscheinungen dieses metallischen Grundstoffes §. VI. — — — — 58

Ueber das Wasserbley oder Molybdän §. VII bis IX. — — — — — 86—103

Darstellung reiner Wasserbleysäure (Acidum Molybdaenae) oder des reinen Wasserbleykalches §. VII — IX. — — — — 86—92

Wasserbleysaure oder molybdänsaure Bittererde, Neutralitäts-Verhältniß in derselbigen, nebst der allgemeinen Bestimmung der Neutralitäts-Verhältnisse zwischen der Wasserbleysäure sowohl mit Alkalien als Metallen §. VIII. 88

Neutralitätsverhältniß zwischen Wasserbley- oder Molybdänkalch und Salzsäure, imgleichen specifische Lebensstoffung des Wasserbleysubstrates. §. IX. — — — — — 92

Ueber das Titan § X. — XI. — — 104—124

Darstellung des reinen Titankalches aus dem Menakanit. §. X. — — — — 104

Neutralitätsverhältniß zwischen Titanmetall und Säuren, Lebensstoffung des Titanmetalles als Bedingung der Möglichkeit seiner Auflösung in Säuren und Neutralisirung mit denselbigen §. XI. — — — — S. 120

Ueber den Arsenik §. XII. — — — 124—148

Arsenikſäure §. XII. — — — — 124

Entwurf einer Tabelle für die Mächtigkeit wässeriger Auflösungen reiner Arsenikſäure §. XIII. 129

Allgemeine Bestimmung des Neutralitätsverhältnisses der Arsenikſäure zu den Alkalien und Metallen; durch Entwickelung des Neutralitätsverhältnisses in der arsenikſauren Bitter-Erde §. XIV. — — — — 132

Lebensstoffungs- (oder Oxidations-) Verhältniß des Arsenik-Metalles, sowohl wenn es zu weissem Metallkalch, als auch wenn es zur Säure umgeändert wird §. XV. — 134

Allgemeine Bestimmung des Neutralitätsverhältnisses des gemeinen weissen Arseniks zu Alkalien und Metallen, nebst dem quantitativen Verhältnisse der Bestandtheile in dem Scheelischen Grün. §. XVI. — — 144

Ueber

Ueber die Tunkstein- oder Wolframsäure.

Darstellung reiner Wolframsäure, nebst der allgemeinen Bestimmung des Neutralitäts-Verhältnisses derselben zu den Alkalien und Metallen §. XVII. — — — S. 148

Ueber die quantitative Ordnung, welche die metallischen Säuren und der Arsenikkalch behaupten, wenn sie sich mit einem alkalischen oder metallischen Grundstoffe neutralisiren. Die specifische Neutralitalität dieser Grundstoffe wächset in arithmetischer Progression §. XVIII. — — — — — 153

Ueber das Tellur (Tellurium.)

Neutralitätsverhältniß dieses Metalles mit Säuren, und specifische Lebensstoffung desselbigen als Bedingung der Möglichkeit seiner Auflösung. §. XIX. — — — — 160

Darstellung der Reihe welche die specifische Lebensstoffungen aller bis jetzt bekannten Metalle (mit Ausnahme des Wolframs) als Bedingung der Möglichkeit ihrer Auflösung und Neutralisirung mit Säuren enthält §. XX. 168

Darstellung der Reihen specifischer Neutralitäten aller bisher bekannten Metalle (Mit Ausnahme des Wolframs) in Hinsicht der Vitriolsäure, Salzsäure und Salpetersäure.
§. XXI. — — — — S. 172

Ueber die quantitative Ordnung, welche die Substrate der determinirten (sich mit gleich großer Menge eines Grundstoffes neutralisirenden) Massen oder specifischen Neutralitäten der Sapetersäure, Vitriolsäure, Salzsäure und Flußspathsäure befolgen; durch diese Ordnung wird die specifische Lebensstoffung der Flußspathsäure bekannt, und besetzt ein bisher vacantes Glied in der Triangular-Zahlenfolge sp. Lebensstoffungen unmetallischer verbrennlicher Urstoffe. §. XXII. — — — 176

Ueber die Methode, Verwandtschaftsgrössen durch richtige Verhältnisse in Zahlen auszudrücken. Jede Gattung chymische Grundstoffe befolgt ihr eigenes Gesetz der quantitativen Verwandtschaftsordnung, dessen Ausforschung bis jetzt vielen Schwierigkeiten unterworfen ist.
§. XXIII. — — — — — 187

Phos-

Phosphorsäure; Darstellung derselben, nebst einer Mächtigkeitstabelle für wässerige Auflösungen derselbigen §. XXIV. — — S. 207

Neutrale Verbindungen zwischen Phosphorsäure und alkalischen Erden §. XXV. — — 211

Allgemeine Tabelle für die specifischen Neutralitäten der Metalle gegen jede der bisher betrachteten Säuren §. XXVI. — — — 219

Eine bequeme und vortheilhafte Methode, die reine Salpetersäure in dem höchsten Grade der Concentration darzustellen. §. XXVII. 221

Einige durch Herrn Buchholz veranlassete Bemerkungen über die Darstellung des reinen Kobaltes und der Thonerde. Prüfung einiger Neutralitätsverhältnisse §. XXVIII. — 230

Thermimetrische Betrachtung.

Ist das Christallisationswasser der Salze, als Eis anzusehen? Die Thermimetrie entscheidet diese Frage mit Nein: Nicht nur tropfbar flüßige und gasartige Körper enthalten gebundenen Wärmestoff, sondern auch feste Körper können solchen in sich halten. §. XXIX. — — 250

XL

Analyse der Oberschlesischen Steinkohlen von Lagiewnik und Sabrze §. XXX. — S. 265

Nachtrag zu §. I. betreffend die specifische Schwere der Platina — — — — — 271

Ich bitte den geneigten Leser, den Vorbericht zu beherzigen.

Revision

Revision der Processe in Betreff des Neutralitätsverhältnisses gegen Gold und Platina und der daraus gefolgerten Lebensstoffung dieser beiden Metalle. Beweiß der Unmöglichkeit eines Gold- und Platinasalpeters.

§. I.

A) Es ist eine durch viele Erfahrungen bestätigte Wahrheit, daß manche neutrale Verbindungen, so wie mehrere andre Körper, ihren Wassergehalt nicht eher ganz verlieren, als bis sie der Hitze des hellen Glühens ausgesetzt sind; ja es ist sogar nöthig, verschiedene Versuche anzustellen, ob während des Glühens aller Wassergehalt entfernt worden; hiezu dienen die mancherley Vergleichungen der Größen, ob sie unter sich mit den a priori feststehenden Lehrsätzen übereinstimmen. Sind nun diese Vergleichungen auch alsdenn noch nöthig, wenn die Körper dem Hitzgrad des Hellglühens ausgesetzt worden, wie vielmehr wer-

den sie nicht angestellet werden müssen, wenn die Körper keinen so hohen Grad der Temperatur ertragen können, ohne sich zugleich aus ihrer Mischung zu setzen. Dieser Fall tritt bey den mit dem Golde und der Platina (9tes St. S. 7. u. f. desgl. S. 50. u. f.) angestelleten Versuchen ein, und ohnerachtet man daselbst der Wahrheit sich sehr genähert, so daß in der praktischen Chymie von jenen Versuchen eben keine erhebliche Beeinträchtigung zu fürchten, so ist es doch in wissenschaftlicher Hinsicht nothwendig, die Verhältnisse durch solche Versuche zu berichtigen, wo von einem versteckten Wassergehalt nichts zu besorgen ist. Gegenwärtige Versuche stützen sich vorzüglich auf das der hohen Temperatur ausgesetzt gewesene reine Hornsilber, von welchem die Vergleichung mit andern Größen und den a priori feststehenden Lehrsätzen bezeugt, daß es keinen die Richtigkeit des darauf gestützten Calculs beeinträchtigenden Wassergehalt besitzt.

B) Sechshundert Theile vollkommen reines Gold wurde in einer Mischung aus concentrirter Salzsäure und Salpetersäure aufgelöset. Nachdem die klare Auflösung in einem tiefen porcellanenen Napf behutsam bis zur Entstehung einer Kruste abgedunstet worden, wodurch viel saure Dämpfe hinweggingen, wurde die Hitze bis beynahe zum Glühen des Sandbades verstärkt; durch diese Hitze entstunden auf der eingedickten Goldsalzmasse hin und wieder goldgelbe Streiffen. Nach Erkaltung des Gefäßes zog die Masse die Feuchtigkeit der Luft sehr begierig an. Als hierauf das Auf-

lösen mit Wasser vorgenommen wurde, sonderte sich eine Menge violetbrauner Niederschlag ab, welcher seine Farbe alsbald mit einer dunkelbraunen verwechselte. Nach vollkommener Aussüßung dieses Niederschlages (die, wie ich hier beyläufig anmerken will, wegen der Zartheit einiger seiner Theile, mehrere Tage Zeit kostet) wurden 173 Theile in der Siedhitze getrocknetes Pulver erhalten, welches durch Glühen keinen Abgang zeigte, sondern seine dunkle Farbe bloß mit einer schönen matten Goldfarbe veränderte, und folglich nichts als wiederhergestelletes Gold war.

C) Die Aussüßungswasser von voriger Arbeit waren genau gesammlet worden. Ich will hiebey gelegentlich die Bemerkung hinzufügen, daß ohnerachtet sie vollkommen helle waren, ihre Farbe etwas kräftiger zu seyn schien, als wenn eine gewöhnliche Goldauflösung mit eben so viel Wasser verdünnet worden wäre. Die ganze Menge dieser durch Auslaugung erlangten Flüßigkeit wurde nunmehr mit einer neutralen salpetersauren Silberauflösung gemischt; so wie nur einige Tropfen der letztern in erstere gegossen wurden, entstund alsbald ein opermentgelber Niederschlag; je mehr Silberauflösung hinzugemischt wurde, desto häufiger und kräftiger an Farbe zeigte sich dieser Niederschlag, zugleich wurde aber auch die sich aufhellende Flüßigkeit in eben dem Verhältniß entfärbt, so daß sie endlich ungefärbt erschien, da denn auch durch Hinzumischung mehrerer Silberauflösung nicht die mindeste Trübung mehr hervorgebracht werden konnte.

D) Der durch vorigen Versuch bewirkte sich ins Dunkelgelbe neigende Niederschlag wurde nach hinreichender Aussüßung gelinde getrocknet und wog 1662 Theile, sodann wurde er noch dem Hitzgrade des siedenden Wassers eine Zeitlang ausgesetzt, hierdurch ging die dunkelgelbe Farbe in die braune über und der Niederschlag wog nur noch 1626 Theile.

E) Das zuletzt erwähnte braune Pulver ward mit gemeiner Salzsäure übergossen, es erfolgte alsbald ein heftiger Angriff, der mit großer Erhitzung begleitet war; die Farbe des Pulvers wechselte mit der weisgrauen und die Auflösung war einer gewöhnlichen Goldauflösung gleich. Die Aussüßung ging hier sehr leicht von statten, indem das weisgraue Pulver sich jederzeit sehr schnell zu Boden senkte; die Aussüßungswasser wurden abermals genau gesammlet und verwahrt, dem Rückstand aber, als die gemeine Salzsäure keine Wirkung mehr auf ihn äußerte, noch etwas Salpetersäure zugemischet; hierdurch entstund noch ein schwacher Angriff, und nachdem die Mischung eine Zeitlang den Grad des Siedens erduldet hatte, wurde die Auslaugung aufs neue vorgenommen, die Aussüßungswasser gesammlet und der fast weisse Rückstand in einem Sandbade getrocknet, dessen Hitze die des siedenden Wassers weit überstieg: der auf diese Weise getrocknete Rückstand war wirkliches reines Hornsilber und wog 1098 Theile.

F) Beide durch Auslaugung gewonnene Flüßigkeiten wurden mit reinem Eisenvitriol niedergeschlagen,

wobey der Eisenvitriol im Uebermaaß zugesetzt und die Mischung mehrere Tage der Ruhe überlassen worden war; nach Sammlung des Goldniederschlages, welcher mit eben den Vorsichtsregeln durch Aussüßen und Sieden in gemeiner Salzsäure behandelt, getrocknet und geglühet worden, fand sich, daß die gemeine Salzsäure den mehresten Goldgehalt aufgelöset hatte, und daß der von dem Königswasser aufgelösete Rückstand noch nicht einmal in 20 Theilen bestund: das durch den Eisenvitriol dargestellete Gold wog überhaupt 424 Theile.

G) Wenn man die zuletzt erhaltenen 424 Theile Gold mit jenen 173 Theilen (B) zusammen addirt, so beträgt die Summa 597 Theile; da nun 600 Theile zum ganzen Versuch genommen worden, so sind 3 Theile durch das öftere Aussüßen ohnerachtet aller angewandten Zeit und Behutsamkeit verloren gegangen.

H) In 1098 Theilen Hornsilber sind $\frac{1098.1000}{6209}$ = 176,8 Theile Salzsäuremasse (9tes St. S. 127. die 2te Zahlenreihe); da nun die in dem Hornsilber befindliche Salzsäure hier mit 424 Theilen metallischem Golde in Neutralität gewesen (B) und 176,8 : 424 = 1000 : 2399, so würden 1000 Theile Salzsäuremasse mit 2399 Theilen metallischem Golde die Neutralität behaupten. Nun ist (9tes St. S. 126. die 2te Zahlenreihe in Vergleichung mit der Buchstabenreihe)

reihe) $a + 15b = 985{,}4 + 15.95 = 985{,}4 + 1425 = 2410{,}4$; die letztere Zahl aber ist von 2399 nur um 11,4 und im Ganzen nur um $\frac{11{,}4}{2410{,}4} = 0{,}0049$ d. i. noch nicht einmal um ein halbes Procent verschieden, welches theils in den unvermeidlichen kleinen Brüchen, theils auch darin seinen Grund hat, daß bey den genauesten Arbeiten nicht alles bis auf ein Zehntheil Gran zusammen gesammlet werden kann. Man setzt folglich das Neutralitätsverhältniß der Salzsäure zum Golde mit Recht wie 1000 : 2410,4 und die Goldmasse füllet demnach das vacante Glied $a + 15b$ in der quantitativen Neutralitätsreihe aus. Da nun ferner das Glied, welches in der Reihe (9tes St. S. 109.) die specifische Lebensstoffung des Goldes ausdrückt, kein andres als $\frac{Au}{a + 15b}$ seyn kann, so erhält man, wenn die daselbst befindlichen Buchstaben durch Zahlen ausgedrückt werden, 254,6 für die sp. Lebensstoffung des Goldes, d. h. 1000 Theile metallisches Gold oder Goldsubstrat erfordern 254,6 Theile Lebensstoff als Bedingung der Möglichkeit ihrer Auflösung in Säuren und Neutralisirung mit denselben.

I) Aus dem, was bisher angezeigt worden, ergiebt sich:

a) Wenn die neutrale salzsaure Goldauflösung oder das Goldsalz auch in der Siedhitze zu einer festen Masse eingedickt, ja wenn es auch einer noch etwas größern Hitze ausgesetzt worden, so behält

es

es doch noch den zehnten Theil Wasser bey sich, und diesen Wassergehalt verliert es erst bey noch größerer Hitze, wodurch aber auch zugleich die Salzsäure entweichet und das Gold hergestellet wird. Denn nach S. 8. und 9. des 9ten Stückes entstunden aus 1000 Theilen metallischem Golde 1867,6 Theile einer salinischen Masse, welche eine solche Hitze, worinnen der Schwefel entzündet wird, erduldet, und worin schon ein Theil Gold seinen metallischen Zustand wieder angenommen hatte; allein 1000 Theile metallisches Gold bedürfen 254,6 Theile Lebensstoff und $\frac{1000000}{2410,4}$ = 414,9 Theile Salzsäuremasse (H), um ein neutrales Salz darzustellen; die Summa dieser Größen aber ist nur 1669,5. ziehet man diese von 1867,6 ab, so bleibt 198,1 übrig, welches auf die Masse 1867,6 etwas über $\frac{1}{10}$ beträgt und nichts als der Rückstand des mit dem Auflösungsmittel in Auflösung gewesenen Wassers ist. Man bemerkt diesen Rückhalt bey allen denjenigen Mittelsalzen, welche leicht an der Luft zerfließen und sich in der Siedhitze so äußerst schwer in fester Gestalt erhalten lassen; er verdienet bey Untersuchungen, welche auf richtige Bestimmung der Größenverhältnisse gerichtet sind, die strengste Aufmerksamkeit.

b) Dasjenige, was in dem (D) erwähnten dunkelgelben Körper mit dem Hornsilber vergesellschaftet

war, ist ein reiner Goldkalch, denn erstens lösete sich in dem braun gewordenen Körper bey weitem die größte Menge des Goldgehaltes in gemeiner Salzsäure auf, welche das metallische Gold nicht aufzulösen vermag; zweytens ergiebt sich dies auch aus dem Calcul, denn wenn 1098 Theile Hornsilber (E) von 1662 Theilen dunkelgelber Masse (D) abgezogen werden, bleiben 564 Theile übrig, in welchen 424 Theile metallisches Gold enthalten sind, allein 424 Theile metallisches Gold bedürfen $\frac{424.254,3}{1000}$ = 107,8 Theile Lebensstoff zur Verkalchung (H), diese zu 424 addirt, geben eine Summe von 531,8; das in Gesellschaft des Hornsilbers niedergefallene Gold ist demnach nicht nur im vollkommen verkalchten Zustande, sondern es behält in Gesellschaft des Hornsilbers, wenn es keiner starken Hitze während des Trocknens ausgesetzt worden, auch noch etwas Wasser bey sich: wird es hingegen einer starken Hitze ausgesetzt, wodurch sich die Farbe des Körpers verändert, so fängt das in demselben enthaltene verkalchte Gold an, wieder in seinen metallischen Zustand zu treten, denn wenn man 1098 von 1626 abzieht, bleiben nur 528 übrig, da doch beynahe 532 seyn sollten, und die gemeine Salzsäure läßt noch einen kleinen Rückstand in der Mischung übrig, zu dessen Auflösung das Hinzukommen des Lebensstoffes nothwendig ist (F).

c) Die Auflösung des Goldes in Salpetersäure ist unmöglich, denn wenn sie möglich wäre, so müßte der Goldkalch mit der Salpetersäure in Neutralität treten, während die Salzsäure mit dem Silber das Hornsilber dargestellet hat; nun aber fällt das Gold, und zwar nicht in metallischem, sondern in vollkommen kalchförmigem Zustande zugleich mit dem Hornsilber nieder und die Salpetersäure bleibt frey (b, C, E): wenn nun die Salpetersäure nicht vermögend ist, mit dem Goldkalche, der so eben von der Salzsäure verlassen worden, in Auflösung zu treten, so giebt es keine Verwandtschaftskraft zwischen Salpetersäure und Gold, folglich auch keinen Goldsalpeter, wie man bisher wenigstens für möglich gehalten hat. Wenn also nach **Brandts** Versuchen die concentrirte Salpetersäure gegen das metallische Gold auflösende Kräfte, obgleich nur in geringem Grade, zeigt, so hielt die Salpetersäure höchst wahrscheinlich einen kleinen Antheil Salzsäure in sich, welcher aus der Salpetersäure desto schwerer abzusondern ist, in je concentrirterem Zustande sich letztere befindet; sollte inzwischen jene concentrirte Salpetersäure ganz rein gewesen seyn, so bleibt doch so viel gewiß, daß ein großes Uebermaaß derselben zum Angriff des Goldes nothwendig und die Verbindung des letztern mit der Säure mehr eine feine, durch die anhaltende Hitze erfolgte Zertheilung, als eine Auflösung sey, denn die

Unmöglichkeit der Auflösung ist durch die vorhin (b, E, C) angezeigten Erscheinungen viel zu evident, als daß ihr noch irgend ein andrer Versuch entgegengesetzt werden könnte. Man kann sich auch hier nicht auf die Auflösung einiger Goldniederschläge in Salpetersäure berufen, denn diese sind niemals vollkommen reiner Goldkalch, ihre Auflösung in Salpetersäure enthält demnach außer der Salpetersäure und dem Golde noch irgend einen andern Stoff, durch dessen Gesellschaft erstere das Gold aufgelöset zu enthalten fähig wird.

d) Ein reiner vollkommener Goldkalch ist bis jetzt für sich allein nicht darzustellen; er ist entweder mit einer Säure in Auflösung, wie der Fall bey allen neutralen Verbindungen des Goldes statt findet, oder mit einer andern neutralen Verbindung (wie z. B. mit dem Hornsilber) oder sonst etwas in sehr genauer Mischung (E). Die durch Alkalien mit Ausnahme des Ammoniaks bewirkten Goldniederschläge verlieren schon während des Aussüßens und des gelindesten Trocknens größtentheils ihren Lebensstoff, ziehen dagegen den Brennstoff der Atmosphäre, vorzüglich des Lichtes an, und werden zu Metall hergestellet; wenn man auch einen durch Alkali bewirkten Niederschlag noch so sorgfältig bearbeitet, so löset sich doch, nachdem er gelinde getrocknet worden, nur ein sehr geringer Theil desselben in gemeiner Salzsäure auf, und der Rest ist metallisches Gold. Ist

hin-

hingegen der Goldkalch mit einem andern Körper, wie z. B. mit dem Hornsilber, in genauer Mischung, so werden seine Theile durch die Theile des letztern zum Theil gedeckt und für der Entlebensstoffung etwas mehr, jedoch niemals ganz gesichert, denn der dunkelgelbe Niederschlag (D) wird auch ohne Siedhitze braun, wenn er nur lange genug dem ungehinderten Zutritt der athmosphärischen Luft, und vornemlich wenn er dem Lichte ausgesetzt ist.

K) Sechshundert und neunzig Theile vollkommen reines Platinametall wurden eben so wie das Gold (B) behandelt. Durch Auflösung der (eingetrockneten und hierdurch neutral wordenen) Salzmasse in Wasser wurden nur 18 Theile schwarzbrauner Rückstand abgeschieden, welcher in verkalchter Platina bestand und geglühet 14 Theile metallische Platina gab. Als die klare Auflösung mit neutraler salpetersaurer Silberauflösung gemischt wurde, zeigten sich eben die Erscheinungen, wie bey der Goldauflösung (C). Der Niederschlag war inzwischen noch etwas dunkelgelber, änderte aber seine Farbe nicht, weder während des Aussüßens, noch während des Trocknens. In mäßiger Hitze getrocknet wog er 2538 Theile, bey stärkerer aber, welche die des siedenden Wassers etwas überstieg, verminderte sich sein Gewicht bis auf 2460 Theile.

L) Das durch vorigen Versuch erlangte dunkelgelbe Pulver wurde von gemeiner Salzsäure mit eben der Heftigkeit angegriffen, als das aus der Goldauflö-

sung

sung erlangte (E); als die gemeine Salzsäure nichts mehr aufzulösen vermochte, mischte ich derselben etwas Salpetersäure zu, allein auch hierdurch wurde nichts mehr aufgelöset, sondern das Auflösungsmittel blieb so wie der Rückstand unverändert, welcher, nachdem er gehörig ausgesüßet worden, von weisgrauer Farbe und reines Hornsilber (wie in Versuch E) war; es wog auf eben die Art getrocknet 1621 Theile.

M) In 1621 Theilen Hornsilber sind nach der oben (H) angestelleten Berechnung $\frac{1621.1000}{6209} = 261$ Theile Salzsäuremasse, diese waren, ehe sie das Hornsilber darstelleten, mit 690 — 14 = 676 Theilen metallischer Platina oder Platinasubstrat in Neutralität; da nun 261 : 676 = 1000 : 2590, so würden 1000 Theile Salzsäuremasse mit 2590 Theilen Metall in Neutralität stehen. Nun ist (in der zweyten Zahlenreihe 9tes St. S. 126. verglichen mit der daselbst beygefügten Buchstabenreihe) $a + 17b = 985{,}4 + 17.95 = 2600{,}4$. letztere Zahl aber von 2590,0 nur um 10,4 und im Ganzen nur um $\frac{104}{26004}$, d. i. noch um kein halbes Procent verschieden; man kann also ohne weiteres Bedenken das Neutralitätsverhältniß wie 1000 : 2600,4 setzen, und so besetzt denn die Platina das vacante Glied $a + 17b$ in der quantitativen Neutralitätsreihe. Da nun ferner in der Reihe specifischer Lebensstoffungen (9tes St. S. 109.) der Platina kein andres Glied zu-

kommen

kommen kann, als das Glied $\frac{Au}{a + 17b}$, so erhält man, wenn die daselbst angezeigten Zahlenwerthe statt der Buchstaben gesetzt werden, wie in Ansehung des Goldes (H) geschehen, 235,4 für die spec. Lebensstöfflung der Platina, d. h. 1000 Theile Platinametall oder Substrat erfordern 235,4 Theile Lebensstoff als Bedingung der Möglichkeit ihrer Auflösung in Säuren und Neutralisirung mit denselbigen.

N) In dem 9ten St. S. 52. und 53. wurden aus 1000 Theilen metallischer Platina 1729,8 Theile neutrales Platinasalz berechnet. Es erfordern aber hier 1000 Theile metallischer Platina 235,4 Lebensstoff und $\frac{1000000}{2600,4} = 384,6$ Salzsäuremasse; diese drey Massen zusammen addirt geben nicht mehr als 1620 Theile neutrale wasserfreye Salzmasse an; ziehet man solche von vorerwähnten 1729,8 Theilen ab, so bleibt ein Wassergehalt von 109,8 Theilen übrig, der aufs Ganze etwas über $\frac{1}{17}$ beträgt; der Wassergehalt in dem stark getrockneten Goldsalz war aber wenigstens $\frac{1}{10}$, also weit größer; allein dies ist sehr begreiflich: das Platinasalz läßt sich viel leichter trocknen als das Goldsalz, folglich findet das Wasser in ersterem zu seiner Entfernung weniger Hinderniß als im letztern.

O) Aus diesen mit der Platina veranstalteten Versuchen erhellet

a) daß die salzsaure Platina eben so wie das salzsaure Gold einen gewissen Antheil Wasser selbst bey der Hitze

Hitze an sich hält, wo das neutrale Salz aus der Mischung gesetzt wird, daß aber dieser Theil Wasser in der salzsauren Platina bey weitem nicht so viel betrage als in dem salzsauren Golde.

b) Dasjenige was in dem Versuch (K) mit dem Hornsilber genau vermischt niederfält und dem Niederschlag die dunkelgelbe Farbe ertheilet, ist reiner vollkommner Platinakalch; wenn man die 1621 Theile erlangtes Hornsilber (L) von 2460 Theilen des so scharf getrockneten dunkelgelben Niederschlages abzieht, so bleiben 839 Theile übrig, diese sind aus 676 Theilen metallischer Platina entstanden; Es bedürfen aber letztere $\frac{676.235,4}{1000}$ = 159 Theile Lebensstoff (M) zur vollkommenen Verkalchung, diese zu 676 addirt geben 835 Theile Platina Kalch, zwischen diesen 835 und jenen 839 ist eine Differenz von 4 welche ein kleiner Wassergehalt sind, der in den 2476 Theilen scharf getrockneten Pulvers noch befindlich gewesen und im ganzen nicht in Rechnung gebracht zu werden verdient.

c) Die Auflösung der reinen Platina in reiner Salpetersäure ist eben so unmöglich wie die des Goldes und es giebt eben so wenig einen reinen Platinasalpeter als einen Goldsalpeter. Wenn also von Scheidekünstlern die Auflösung des durch Alkalien bewirkten Platinaniederschlages in Salpetersäure behauptet wird, so war dieser Niederschlag

schlag nicht rein von entstandenem salzsauren Alkali, in diesem Falle aber wird letzteres durch die Salpetersäure wieder zerlegt, und die freygewordene Salzsäure ist nun das eigentliche Auflösungsmittel; in Ansehung der übrigen Platinaniederschläge hat es was ihre Auflösbarkeit in Salpetersäure betrift, eben die Bewandniß wie bey den Goldniederschlägen. (I, c)

d) Ein vollkommener Platinakalch ist an und für sich selbst beynahe eben so schwer darzustellen, als ein reiner vollkommener Goldkalch; denn die Platinaniederschläge sind meistentheils mit einem Theile der während des Niederschlagens entstandenen neutralen Verbindungen sehr genau in Mischung: Inzwischen nimmt der vollkommene Platinakalch seinen metallischen Zustand nicht so leicht wieder an als der vollkommene Goldkalch, er verträgt ein helles Glühen ehe er vollkommen zu Metall hergestellet wird.

P) Die durch Auslaugen geronnene wiederhergestellte salzsaure Platinaauflösung wurde abermahls bis zur Trockene abgedunstet, alsdenn wieder in hinreichender Menge Wasser aufgelöset, die Auflösung war vollkommen durchsichtig, und es blieb nur ein unbedeutender Rückstand der nicht in Rechnung gebracht zu werden verdienet. In die klare Auflösung des neutralen Platinasalzes schüttete ich 3640 Theil reines Queckfilber, und ließ die salinische Flüßigkeit abermahls eindicken; während des Abdunstens wurde die dunkle Farbe

der

der Flüßigkeit immer heller, zugleich aber verlor auch das Queckſilber in eben dem Verhältniß ſeine flüßige Beſchaffenheit, inzwiſchen ſonderten ſich von Zeit zu Zeit ganze Stücken ſchwärzlicher Maſſe von dem noch etwas flüßig ſcheinenden Queckſilber ab, und als die Miſchung trocken zu werden anfing, entſtund auf der Oberfläche ein weiſſes Salz, welches in zweigartige Stücke gleichſam auswuchs, und bey fortgeſetztem Abdampfen ſich als ein weiſſer Rauch verflüchtigte; es war zufolge der damit angeſtellten Verſuche ein reiner ätzender Queckſilberſublimat oder vollkommen ſalzſaures Queckſilber.

Q) Die eingetrocknete Miſchung wurde nunmehr in Waſſer aufgelöſet, die Auflöſung war vollkommen Waſſerhelle und enthielt nichts als vorerwähnten ätzenden Sublimat: der hinreichend ausgeſüßte Rückſtand ſahe beynahe wie mineraliſcher Mohr (geſchwefeltes Queckſilber) aus, und wog in der Wärme getrocknet 3320 Theile. Dieſes Pulver wurde zu wiederholten mahlen in mäßig ſtarker Salpeterſäure dem Grade des Siedens ausgeſetzt, und zwar ſo oft, bis ein abermahliger Aufguß der letztern keine Spuren einer geſchehenen Auflöſung zu erkennen gab, welches durch Kali ausgemittelt wurde. Alle geſammelten Abgüſſe waren Waſſerhelle, ihre Zuſammenmiſchung enthielt vollkommen verkalchtes Queckſilber in Salpeterſäure aufgelöſet. Das rückſtändige Pulver war ſchwarz und behielt auch dieſe Farbe, ohnerachtet es in einer Hitze getrocknet wurde, welche die des Siedens weit über-

ſtieg;

ſtieg; es fiel ſehr in das Gewichte, d. h. ſeine große ſp. Schwere ließ ſich ſchon durch das bloße Gefühl bemerken, demohngeachtet zeigte es nur wenig Spur metalliſchen Glanzes. Durch einen Unfall ging ein beträchtlicher Theil dieſes Platinapulvers verlohren, ehe die Menge deſſelbigen durch Gewicht beſtimmt war, ſo daß alſo die vermittelſt Queckſilbers wieder erhaltene Platinamaſſe für jetzt unbekandt bleibt, die vielleicht nachher aus andern Angaben beſtimmt werden kann. Dieſes ſchwarze Platinapulver dem Glühfeuer eine Zeit lang ausgeſetzt, erkaufte ſeinen eigenthümlichen in Pulvergeſtalt eben nicht ſehr lebhaften metalliſchen Glanz nur mit einem unbedeutenden Verluſt ſeines Gewichtes.

R) Wenn man auch annehmen wollte, daß die 3320 Theile die aus Platina und Queckſilber beſtanden, ſich im metalliſchen Zuſtande befunden hätten, ſo würde man doch den ſcheinbaren Widerſpruch der hier vorkommenden Größen gegen a priori feſtſtehende Lehrſätze nicht heben können; denn 676 Theile metalliſcher Platina (M, K) 3320 Theilen der unrichtigen Annahme nach (metalliſchen) Amalgam abgezogen, giebt einen Reſt von 2644 Theilen angeblich metalliſchen Queckſilber, welche abermahls von 3640 Theilen metalliſchen Queckſilber ſubtrahirt 996 Theile mit Salzſäure in Neutralität getretenes Queckſilber angeben würden: Nun müſten den Zerlegungsgeſetzen und den ſich darauf beziehenden Lehrſätzen (8tes St. §. XVIII) zu folge, die Maſſen 996 und 676 in eben dem Verhältniß gegen

einander stehen als die Massen 7635,4 (9tes Stück S. 126 die zweyte Zahlenreihe) und 2600,4 (M) Allein es ist offenbar 2600,4 : 7635,4 = 676 : 1985, es gehörten demnach 1985 Theile metallisches Queckſilber dazu, um 676 Theile Platina in metallischer Gestalt von der Salzsäure zu scheiden und doch wäre diese Scheidung hier nur durch 996 Theile (oder durch 989 Theile weniger als nöthig ist) bewirkt worden; dies ist ein offenbarer Widerspruch, jene 3320 Theile Mischung aus Platina und Queckſilber können sich demnach auf keine Weise was beyde Bestandtheile betrift, im metallischen Zustande befinden.

S) Wenn sich nun die Mischung der ausgeschiedenen Platina und des zur Abscheidung überflüßig gewesenen Queckſilbers nicht in vollkommen metallischen Zustande befindet, so muß sich wenigstens das Queckſilber im verkalchten befinden, nur fragt es sich wie hoch hier der Lebensstoffungsgrad dieses Metalles sey; in Ansehung der Platina zeigt der (Q) angemerkte geringe Gewichtverlust während die Platina ihren metallischen Glanz wieder angenommen, daß man die Platina nicht füglich im verkalchten Zustande annehmen könne, oder daß wenigstens der Grad Lebensstoffung hier sehr unbedeutend sey; der so geringe Gewichtverlust kann überdem einem kleinen Rückhalt von Queckſilber zugeschrieben werden. In Hinsicht des Queckſilbers aber kann man diesen Grad nur auf folgende Art bestimmen. Die ganze Menge Lebensstof welche theils das sich in Salzsäure auflösende Queckſilber, theils die sich ausscheidende

scheidende Platina und das rückständige Queckſilber bedarf, um jene auffallende Erſcheinung zu bewirken, iſt offenbar weder größer noch kleiner als die Lebensſtoff-Menge, vermittelſt welcher die Platina mit der Salzſäure den Zuſtand der Auflöſung behauptete; dieſe Lebensſtoffmenge aber iſt $\frac{676 \cdot 235,4}{1000} = 159,1$ (M) Nun ſey die Lebensſtoffmenge in jenen 3320 Theilen (Miſchung aus Platina und Queckſilber) $= x$, ſo iſt $3320 - x$ das metalliſche Queckſilber nebſt der metalliſchen Platina, und $3320 - x - 676$ das (metalliſche) Queckſilber, folglich, wenn dies alles von 3640 Theilen angewandten Queckſilber ſubtrahirt wird, $3640 - 3320 + x + 676 = 996 + x$ das in der Salzſäure aufgelöſet wordene Queckſilber, wodurch ſich die Platina ausgeſchieden; die Lebensſtoffmenge aber, welche dieſe Queckſilbermaſſe bedarf, um ſich in Salzſäure aufzulöſen und ätzenden Sublimat darzuſtellen iſt $\frac{(996 + x)\, 80,3}{1000} = 79,9788 + 0,0803\, x$, (9tes St. S. 109) dieſe zu x addirt, muß 159,1 gleich ſeyn, folglich $159,1 = 79,9788 + 1,0803\, x$ und $79,1212 = 1,0803\, x$ daher $\frac{791212}{10803} = 73,3 = x$. Die Menge des ſich in Salzſäure aufgelöſet habenden (metalliſchen) Queckſilbers iſt alſo $996 + x = 996 + 73,3 = 1069,3$ das rückſtändige Queckſilber $3640 - 1069,3 = 2570,7$; welches mit 676 Theilen metalliſcher Platina noch 73,3 Theile Lebensſtoff beſitzt, der

vorher ein Theil desjenigen war den die Platina zur Bedingung der Möglichkeit ihrer Auflösung in Salzsäure bedurfte. Nun kann man aber aus vorhin angezeigten Gründen den Lebensstoff der Platina = o seßen oder für nichts achten, folglich gehören jene 73,3 Theile Lebensstoff den mit 676 Theilen metallischer Platina sich in Mischung befindenden 2570,7 Theilen Queckfilber zu. Es ist aber $\frac{73,3}{2570,7}$ = 0,0285 d. i. hundert Theile metallisches Queckfilber hätten hier noch nicht vollständige 3 Theile Lebensstoff an sich gezogen; dieser Grad der Lebensstoffung oder Verkalchung des Queckfilbers ist weit geringer als der niedrigste welcher erforderlich ist, wenn das Queckfilber sich in irgend einer Säure auflösen soll, denn in lezterm Falle gehören auf 100 Theile Queckfilber wenigstens 5 Theile Lebensstoff (9tes St. §. XXVII; L, b oder S. 139.)

T) Aus diesen Zahlengrößen läßt sich nun die Erscheinung sehr gründlich erklären, warum unter den meisten Umständen durch Zerlegung einer Platina-Auflösung vermittelst des laufenden Queckfilbers ein Klumpen erhalten wird, welcher durch die Aussüßung sich nicht als ein Amalgama, sondern als ein schwarzes keinen metallischen Glanz habendes Pulver zeigt. Das Queckfilber bestrebt sich mit der Salzsäure des Platina-Salzes äßenden Sublimat darzustellen, hierdurch wird die Platina wirklich in metallischen Zustand verseßt, und verbindet sich mit dem noch übrigen laufenden Queckfilber zu einen wirklichen Amalgama (P), allein

während

während dieses geschiehet, sucht ein andrer Theil Queckſilber ſich zu verkalchen, daher die ſich von dem Amalgama abſondernde ſchwarze Maſſe (P); um dies bewirken zu können, raubet es einem andern Theile des eben im Entſtehen begriffenen ätzenden Sublimates den Lebensſtoff: da nun das Entſtehen des ätzenden Sublimats die Abſcheidung der Platina und das bloße Verkalchen des Queckſilbers zu gleicher Zeit geſchiehet, ſo iſt offenbar daß

a) während der ätzende Sublimat im Entſtehen iſt, jederzeit der verhältnißmäßige Theil Platina in metallischem Zuſtande ausgeſchieden werde, ſo wie es das Geſetz der Neutralitätsreyhen (9tes St. S. 126) erfordert, und daß bis der letzte Theil Platina ausgeſchieden worden, in jedem Augenblick Amalgama entſteht.

b) Daß einem Theile des entſtehenden ätzenden Sublimats von andern Theilen laufenden Queckſilbers gerade ſo viel Lebensſtoff geraubt wird als das Queckſilber bedarf um ſich in vorerwähnten Grad der Verkalchung zu verſetzen, und da das Queckſilber während ſeiner Auflöſung nur ätzenden Sublimat darzuſtellen beſtrebt iſt, der Sublimat um ſo viel weniger wirklich fortdauren könne, als der von dem Queckſilber zu ſeiner bloßen Verkalchung geraubte Lebensſtoff erfordert; z. B. der im Entſtehen begriffene ätzende Queckſilberſublimat würde, wenn er als vollendet fortdauerte, in dieſem Verſuch 1985 Theile Queckſilberſubſtrat enthal-

ten, (R) allein da das übrige Queckſilber von den 159,1 Theilen vorhandenen und zu dieſer Menge äzenden Sublimats nothwendigen Lebensſtoffes 73,2 Theile zu ſeiner Verkalchung angezogen, ſo werden hierdurch $\frac{1985.73,3}{159,1} = 915$ Theile laufendes Queckſilber außer Stand geſezt, äzenden Sublimat zu bilden, es bleiben demnach nur 1985 — 915, = 1070 welche den Zuſtand des äzenden Sublimats behaupten können, und welche bis auf einen unbedeutenden Bruch mit jenen (S) durch mathematiſche Analyſe aufgefundenen 1069,3 genan übereinkommen; dieſe bedürfen zur Bildung des äzenden Sublimates $\frac{1070.80,3}{1000}$ = 85,8 Theile Lebensſtoff, welche mit 73,3 zuſammenaddirt 159,1, oder dem Lebensſtoff, der ehemahls von der Platina beſeſſen worden, gleich ſind.

c) Daß durch dieſe Erſcheinung ein Theil freye Salzſäure entſtehe, welche unfähig iſt, weder Platina noch Queckſilber mit ſich zu neutraliſiren; denn wenn weniger äzender Sublimat vollendet worden als den Neutralitätsreihen, und den damit correſpondirenden Lehrſäzen der Verwandtſchaft zu folge vollendet werden ſollte, ſo iſt auch eine verhältnißmäßige Menge Salzſäure übrig (weil die Mengen der Säuremaſſe mit den Mengen Metallmaſſe in ordentlichem Verhältniſſe ſtehen)

dieſe

diese überflüßige Säuremasse, welche in dem ver-

anstalteten Versuche $\frac{115.1000}{7635,4} = 119,6$ Theile

beträgt, ist zwar in der Flüssigkeit aufgelöset, allein auf keine Weise neutralisirt; denn die Platina kann im metallischen Zustande nicht von ihr aufgelöset werden, das verkalchte Queckſilber aber eben so wenig, weil es nicht den zur Auflösung nöthigen Verkalchungsgrad besitzt: Diese überschüßige Salzsäuremasse welche sich während des Eindickens verflüchtiget, würde ein hinreichend verkalchtes Queckſilber aufzulösen und sich mit demselben zu neutralisiren im stande seyn.

d) Daß die metallische Platina mit dem verkalchten Queckſilber sehr genau gemischet seyn müsse; denn anfangs macht erstere mit metallischem Queckſilber ein Amalgam, da nun das Queckſilber des Amalgams verkalcht wird, so muß nothwendigerweise die Platina mit dem entstandenen Kalche in eben dem Verhältniß vermischt bleiben und in demselben zertheilet seyn, als sie in dem Amalgam selbst zertheilet war, daher enthält jedes sich von dem Amalgam einzeln absondernde Stücke schwarzer lockerer Masse (P) eine mit dem ganzen noch übrigen Amalgam in ordentlichem Verhältniß stehende Menge Platina. Hieraus ergiebt sich zugleich, daß man auf diese Art die metallische Platina in dem feinsten Staube, obwohl ohne metallischen Glanz, erhalten könne; man darf nur die schwarze

Masse (wie ich selbst versucht) auf einem Reibestein recht fein reiben, und selbige hernachmahls öfters mit reiner Salpetersäure sieden lassen, so löset sich das Queckſilber auf, und die Platina bleibt zurück.

e) Den so eben vorgetragenen Sätzen muß ich noch eine Bemerkung hinzufügen. Diese so auffallenden Erscheinungen leiden bey einem höhern Grade der Temperatur als derjenige, des bloßen Abdampfens (P) ist, eine kleine Veränderung: Wenn man nehmlich alles bis zur Trockene abdampfet, das entstandene weisse Salz oder den ätzenden Sublimat mit der schwarzen Masse genau zusammen reibet und dem Sublimierfeuer ausetzet, so verliert der Sublimat an seiner Aetzbarkeit, d. h. er nähert sich dem sogenannten milden Queckſilber Sublimat (Mercurius dulcis). Um milden Queckſilbersublimat darzustellen, bedarf das Queckſilber (weil es hier mit der Salzsäure absolut neutral ist, die spec. Lebensstoffung $\frac{Au}{a + 107b}$ $= 0{,}0550$ (8tes St. S. 110. verglichen mit S. 123. und 9tes St. S. 109 und 139) das mit der Platina vermischte verkalchte Queckſilber aber hat nur eine Lebensstoffung von 0,0283; Es entziehet demnach dem Queckſilberkalch des vorhandenen ätzenden Sublimates noch mehreren Lebensstoff, wodurch beyde fähig werden, sich mit der Salzsäure absolut zu neutralisiren. Wie

viel

viel hier höchstens absolut neutrales salzsaures Queckſilber entstehen könne, läſſet sich leicht berechnen *). Die ganze Erscheinung hat viel ähnliches mit der Erscheinung, wenn man äzenden Sublimat zu mildem umändern will, und zu diesem Zweck den mit laufenden Queckſilber zusammen geriebenen äzenden Sublimat nochmahls sublimirt; bekandtermaßen verliert das laufende Queckſilber während der Mischung seine Flüſſigkeit nebſt seinem metallischen Glanze, die entstandene schwarzgraue Farbe zeugt von der zu einem

*) Diese Berechnung geschiehet auf folgende Art: In der durch Salzsäure determinirten Neutralitätsreihe, würde a + 107b = 985,4 + 107.95 = 11150 das der absoluten Neutralität zugehörende Glied oder Zahl seyn. Nun haben (e und S) in der geschehenen Zerlegung 1070 Theile Queckſilber, äzenden Sublimat gebildet; also ist vermöge erwähnter Neutralitätsreihe 8249 : 11764 = 1070 : 1526 wenn nun 1070 von 1526 abgezogen und der Rest nehmlich 456 mit 1,0283 multiplicirt wird, so kommt 468,9 oder die Menge des schwarzen Queckſilberkalches heraus, die zur Entstehung des milden Queckſilbersublimates erfordert wird. Die kleine Menge Lebensstoff, die in den 468,9 Theilen Queckſilberkalch ist, dienet dazu, noch einen andern Theil des Kalches geschickt zu machen, mit der noch überflüßigen Salzsäure etwas milden Sublimat darzustellen.

schwarzen Kalche geschehenen Umänderung des laufenden Queckſilbers; den hiezu nöthigen Lebensſtoff hat es einem Theile des äßenden Sublimats entzogen; allein hierdurch iſt noch kein milder Sublimat entſtanden, zu deſſen Entſtehung eine abermahlige Sublimation, folglich ein weit höherer Hitzgrad als jener des bloßen Abdampfens (P) erforderlich iſt. Bey der Zerlegung des Platinaſalzes durch laufendes Queckſilber geſchiehet alſo etwas dem ähnliches *).

*) Eine ähnliche Erſcheinung, jedoch mit einiger Abänderung liefert das metalliſche Bley, wenn es in einem neutralen ſalpeterſauren Bleyauflöſung digerirt wird, es verkalcht ſich auf Koſten der Salpeterſäure, wodurch zugleich das neutrale Salz ſelbſt zerlegt wird. (9tes Stück S. 171.)

Durch

Durch die Revision der Processe mit Gold und Platina erlanget der Beweiß des Lehrsatzes 9tes St. §. XXI. noch mehr Evidenz, das Lebensstoffungsverhältniß der unvollkommenen und vollkommenen Salzsäure 9tes St. §. XXII. leidet durch obige Revision keine Abänderung, sondern erhält allgemeine Bestätigung. Allein das Verhältniß der vollkommenen Lebensstoffung des Eisensubstrates 9tes St. §. V. wird hierdurch von 0,839 bis 0,7766 eingeschränkt.

§. II.

A) Der Beweiß des Lehrsatzes (9tes St. §. XXI.) ist zugleich darauf gestützet, daß die Auflösung des metallischen Goldes oder dessen Verkalchung in Salpetersäure der Erfahrung zuwider sey. Nun aber ist (§. I. I, c und O, c) erwiesen, daß die Auflösung des Goldes und der Platina in Salpetersäure überhaupt unmöglich sey, erstere mögen sich nun in metallischem oder in verkalchtem Zustande befinden: es ist demnach das, was in dem Lehrsatz behauptet wird, um desto einleuchtender, nehmlich: wenn gemeine Salzsäure in vollkommene umgeändert werden soll, so ist die Gegenwart des (unwiegbaren) Brennstoffes hiebey außer Zweifel, und es wird hiezu grade so viel Lebensstoff erfordert, als die Menge Gold oder Platina, so mit der

(gemeinen)

(gemeinen) Salzsäure in Neutralität treten kann, zur Bedingung der Möglichkeit dieser Erscheinung bedarf.

B) Die Ausforschung des Lebensstoffungsverhältnisses in der gemeinen und vollkommenen Salzsäure ist zwar auf die Lebensstoffung des Goldes und der Platina als Bedingung der Möglichkeit ihrer Auflösung gegründet, allein jederzeit auf die zugleich bestimmte Masse von 1000 Theilen sich neutralisirenden Salzsäurestoffes; nun ist aber die Zahl, welche die Lebensstoffmenge der sich neutralisirenden Metalle in der durch die Salzsäure determinirten Neutralitätsreihe (9tes St. S. 127.) anzeigt, eine unveränderliche Größe, die in der ganzen Reihe herrschet, nehmlich u = 613,7 so wie der Salzsäurestoff selbst eine unveränderliche Größe A = 1000 ist; mithin bleibt die Lebensstoffmenge des sich mit 1000 Theile Salzsäurestoff neutralisirenden Goldes oder Platina immer einerley, nehmlich 613,7; es mag nun die Masse des Goldes und der Platina ganz genau bestimmt seyn oder nicht. Da nun die specifische Lebensstoffung der gemeinen und vollkommenen Salzsäure nicht auf die specifische, sondern auf die unveränderte absolute Lebensstoffung des Goldes und der Platina, nehmlich auf die unveränderliche und von der Masse beider Metalle in Hinsicht auf 1000 Theile sich neutralisirenden Salzsäurestoffes unabhängige Größe des Lebensstoffes gegründet ist, so leiden die sp. Lebensstoffungen der Salzsäure durch die Berichtigung der sich mit 1000 Theile Salzsäurestoffes neutralisirenden Massen des Goldes und der Platina

keine

keine Abänderung, sondern erhalten vielmehr eine allgemeine Bestätigung.

C) Ganz anders aber verhält es sich mit der Bestimmung der Lebensstoffung des ganz entbrennstofferen Eisens (9tes St. §. V.); diese ist nicht auf die absolute, sondern auf die specifische Lebensstoffung des Goldes gegründet. Dazumal, als der vorläufige nicht ganz präcise Versuch mit dem Golde und der Platina vorgenommen wurde, fand man die sp. Lebensstoffung des Goldes als Bedingung der Möglichkeit der Auflösung 0,317 (9tes St. §. IV. B); da nun, um das Gold aus einer reinen neutralen salzsauren Auflösung durch den Eisenvitriol metallisch niederzuschlagen, grade eben so viel metallisches Eisen erforderlich, und die sp. Lebensstoffung des letztern im vollkommenen neutralen Eisenvitriol 0,522 ist, so ergab sich für die Lebensstoffung des ganz entbrennstoffeten Eisens die Größe $0{,}522 + 0{,}317 = 0{,}839$ (9tes St. §. V. K. a). Nunmehr ist aber durch die Revision des Processes mit Gold und Platina erwiesen, daß die. sp. Lebensstoffung des Goldes als Bedingung der Möglichkeit seiner Auflösung in Säuren nicht 0,3170, sondern nur 0,2546 oder auf 1000 Theile Gold 254,6 Theile Lebensstoff beträgt; da nun übrigens alles unverändert bleibt, so ist die Lebensstoffung des ganz entbrennstoffeten Eisensubstrates nicht $0{,}522 + 0{,}317 = 0{,}839$, sondern $0{,}522 + 0{,}2546 = 0{,}7766$, oder auf 1000 Theile metallisches Eisen gehören in diesem Zustande 776,6 Theile Lebensstoff.

Alle (9tes St. S. 13 bis 19.) aus der Erscheinung des metallischen Goldniederschlages durch Eisenvitriol, wie auch die (9tes St. S. 116 — 122.) daraus gezogenen Folgerungen leiden, die Zahlengrößen ausgenommen, durch diese Berichtigung nicht die mindeste Abänderung.

Ueber die (qualitativen und quantitativen) Verhältnisse des Chromium.

Zerlegung des Sybirischen rothen Bleyspathes und Wiederherstellung des reinen Bleychromiates oder chromiumsauren Bleyes, nebst einigen Erscheinungen des das Bley vererzenden Bestandtheiles.

§. III.

A) Tausend und funfzig Theile ausgesuchte reine Chrystallen des natürlichen rothen (Sybirischen) Bleyspathes wurden fein gepülvert, und stelleten ein oraniengelbes Pulver dar, welches auf einer Glasplatte mit einem Laufer vermittelst Wasser noch feiner gerieben, die Farbe eines geriebenen schönen Opermentes annahm; nach der vollkommenen Trocknung und genauen Sammlung des zerriebenen Minerales zeigte sich weder Zuwachs noch Abgang des Gewichtes.

B) Eine bestimmte Menge des vorerwähnten zerriebenen Minerals wurde mit kohlensaurem Ammoniak gemischt, etwas Wasser darauf gegossen, und dem

Grade

Grade des Siedens ausgesetzt: es entstund, noch ehe die Mischung in das Sieden gerieth, ein mäßiges Aufbrausen, welches sich aber durch Erhöhung der Temperatur nicht vermehrte; die sich über dem Bodensatz aufhellende Flüßigkeit, welche einen heftigen Ammoniakgeruch verbreitete, war gelblich, und der Rückstand hatte an seiner Farbe wenig verloren; er wurde aufs neue mit Ammoniak und Wasser der Hitze ausgesetzt, und die Erscheinungen waren eben dieselbigen wie vorhin. Da bey dieser Arbeit vorauszusehen war, daß die Zerlegung dieses Minerales sehr langsam von statten gehen, und mit vielem unnützen Aufwand von kohlensauren Ammoniak verbunden seyn würde, so wurde sie nicht fortgesetzt, sondern alle Abgüsse mit dem Bodensatz wieder zusammen gemischet.

C) Auf die zuletzt erwähnte flüßige Mischung gemeine Salzsäure gegossen, ließ anfangs ein durch entweichende Kohlensäure verursachtes Aufbrausen mit Verschwindung des Ammoniakgeruches entstehen: durch Hinzumischung mehrerer Säure zeigte sich ein mäßiges Brausen mit sehr kleinen Blasen; die Mischung erwärmte sich, nahm erst eine braungelbe, sodann aber eine smaragdgrüne Farbe an, und stieß einen unerträglichen Geruch vollkommener (oder dephlogistisirter) Salzsäure aus; der in der sich aufgehellet habenden grünen Flüßigkeit entstandene Bodensatz war sehr blaßgelb. Nach Abgießung der flüßigen Auflösung und Aussüßung des Bodensatzes mit Wasser, wurde dieser aufs neue mit gemeiner Salzsäure vermischet, und, da

kein

kein starker Angriff erfolgte, dem Hitzgrade des Siedens ausgesetzt; die Säure färbte sich noch etwas gelbgrünlich, mit Hervorbringung eines schwachen Geruches vollkommener Salzsäure. Diese Arbeit nach Aussüßung des Bodensatzes, der fast weis war, zum drittenmale wiederholt, gab einen nur wenig ins grünliche spielenden Abguß und einen ganz weissen Bodensatz, der getrocknet und gesammlet wurde.

D) Der übrige Theil des opermentgelben Pulvers (A) wurde in einer Phiole ohne weitere vorhergegangene Versuche mit gemeiner Salzsäure übergossen, und da bey einem starken Angriffe der Geruch der vollkommenen Salzsäure sich über die maaßen heftig zeigte, einige Loth rectificirter Weingeist hinzugemischet; es entstund eine sehr starke Erhitzung, und die Mischung gerieth ohne angebrachte Erwärmung in das Sieden, welches einige Minuten anhielt: zugleich verbreitete sich aber auch der angenehmste Geruch der Salpeternaphta, und die Flüßigkeit nahm sehr schnell oberwähnte (hier sehr dunkel) grüne Farbe an; die Erscheinungen waren übrigens mit denen des vorigen Versuches (C) einerley, auch wurde der Rückstand eben so behandelt und verwahrt.

E) Alle gesammleten grünen Abgüsse zusammen gemischet und abgedunstet gaben eine äußerst dunkelgrüne breyförmige Masse; diese mit Alcohol zusammen gerieben lösete sich größtentheils in demselbigen auf, es blieb nur eine in Hinsicht des Ganzen geringe Menge weissen Pulvers und kleiner säulenförmiger, zum Theil

auch

auch schuppenförmiger, dünner glänzender Chrystalle liegen; dieser Rückstand wurde so oft mit Alcohol ausgesüßet, bis der letzte Abguß desselben ungefärbt erschien; der getrocknete weisse Rückstand schien dem (B und C), den Glanz ausgenommen, vollkommen gleich zu seyn, sie wurden demnach auch alle drey zusammen gemischt.

F) Die vollkommen durchsichtigen grüngefärbten Alcoholabgüsse wurden nunmehr mit Wasser vermischet (wobey keine Trübung entstund), nach der durch Abdunsten geschehenen Entfernung des Alcohols aber nochmals mit vielem Wasser verdünnet, und sodann mit kohlensauren Kali vermischet; sogleich verdickte sich die Mischung und es zeigte sich ein sehr langsam niederfallender bläulichgrüner, sich dem lauchgrünen nähernder Bodensatz; im Uebermaß zugemischtes Kali brachte auch nicht das kleinste Theilchen des Bodensatzes zum Verschwinden; die sich aufhellende Flüßigkeit war, etwas kaum merkliche strohgelbliche Spielung abgerechnet, ganz farbenlos. Die Aussüßung dieses Niederschlages kostete wegen seiner geringen specifischen Schwere sehr viele Zeit, er wurde inzwischen durch diese Arbeit ganz von Salztheilen befreyet und gelinde getrocknet; er war von dunkel- etwas bläulichgrüner Farbe, sehr locker, ziemlich specifisch leicht und wog 446 Theile.

G) Es wurde nun auch versucht, wie viel der gewonnene grüne Niederschlag und der natürliche rothe Bleyspath durch heftiges Glühen verliere.

a) 50 Theile des grünen Niederschlages wogen nach dem Glühen nur 27; an dem nicht glühenden Deckel des Schmelztiegels war keine Spur von Verflüchtigung grüner Theile zu bemerken, der Rückstand war an seinem Raume vermindert und seine Farbe noch dunkler worden, er lösete sich zum Theil auf, färbte dieses gelb; die gelbe Auflösung abgedunstet gab eine sehr dunkelbraunrothe Masse, welche die Feuchtigkeit der Luft an sich zog, und in eine rothbraune Flüßigkeit überging. Der unauflösbare Rückstand wog stark getrocknet nur noch 20½ Theile. Die rothe braune Flüßigkeit gab, mit Alkali neutralisirt und sodann mit Bleysalpeter zerlegt, 23 Theile rothen Bleyspath.

b) 50 Theile des natürlichen rothen Bleyspathes in chrystallinische Form eben diesem Feuer ausgesetzt, bewirkten ein sehr schwaches Knistern. Nach Erkaltung des Tiegels und Hinwegnahme des Dekkels fanden sich die Chrystallen in einem gröblichen Pulver ohne Veränderung der Farbe, mit einem so kleinen Gewichtverlust, daß ihn die Waage bey geringeren Quantitäten kaum bemerkbar gemacht haben würde; man kann ihn höchstens auf ein halbes Procent berechnen.

H) 360 Theile des ungeglüheten grünen Niederschlages (F) mit gemeiner Salzsäure übergossen, bewirkten ein Aufbrausen, es wurde so viel Säure hinzugemischt, bis das Aufbrausen nachließ; die Mischung, welche eine trübe dunkelgrüne Flüßigkeit darstellete,

ward bis beynahe zur Trockene abgedunstet und sodann wieder in Wasser aufgelöset; hierdurch entstund mit Niederfallung eines dem Niederschlag (F) ähnlichen Pulvers eine klare stark gefärbte bläulichgrüne Auflösung; der Niederschlag wurde ausgesüßet, getrocknet und geglühet, er wog alsdenn 10 Theile und war dem (G, a) erwähnten vollkommen gleich.

I) Die genau gesammleten klaren Abgüsse vorigen Versuches wurden mit neutraler salpetersauren Silberauflösung gemischt; es entstund alsbald eine große Trübung, und ein weisser Niederschlag senkte sich ziemlich geschwind zu Boden: nachdem mehr Silberauflösung hinzugemischt worden, als die Vollendung des Niederschlages bedurfte, wurde letzterer ebenfalls hinreichend ausgesüßet und bey starker Hitze vom bey sich führenden Wasser befreyet; er bestund aus reinem Hornsilber und wog 540 Theile.

K) Die genau gesammleten Abgüsse des letztern Versuches waren vollkommen durchsichtig, und ihre Mischung zeigte eben die Farbe, als die mit Salzsäure veranstalteten Auflösungen des rothen Bleyspathes und des grünen Niederschlages (F und H). Als diese Flüßigkeit durch das fortgesetzte Abdunsten breyartig zu werden anfing, entwickelten sich mit Aufschwellung der Masse eine beträchtliche Menge röthlicher Dämpfe; nach vollkommener Eintrocknung wog die Masse 304 Theile, und nach geschehener Glühung (wodurch noch mehrere rothe Dämpfe entstunden, aber bey dem Hellglühen ganz aufhörten) nur 250 Theile; dieser geglü-

hete Körper sah schwarzgrau aus und spielte nur sehr wenig in das grünliche.

L) Der zuletzt durch das Glühen erlangte Körper mit wässeriger Kaliauflösung zusammen gemischet, färbt letztere oraniengelb, wobey die wenige Kohlensäure (das Kali war nicht ganz luftleer) entwich; die gelben Abgüsse, die durch Aussüßung des Rückstandes entstunden, wurden zusammen gemischet und abgedunstet, wodurch ein schwefelgelbes Salz zum Vorschein kam, welches die Feuchtigkeit der Luft etwas an sich zu ziehen schien; da diese Erscheinung einen Kaliüberschuß vermuthen ließ, so ward destillirter Weinessig darauf gegossen; es entstund ein Aufbrausen und zugleich eine hochgelbe Farbe, die durch Uebersättigung mit dem Weinessig einen noch höhern Grad erreichte: nach abermaliger Abdampfung der erlangten gelben Flüßigkeit war das Salz weit gefärbter als anfänglich; es ließ sich wegen des bey sich führenden essigsauren Kali nur mit Mühe trocknen, und wurde deshalb alsbald mit Alcohol übergossen, welcher einen Theil desselben, nehmlich das essigsaure Kali auflösete, und sich davon blaßstrohgelb färbte. Nachdem das rückständige pomeranzengelbe Pulver hinreichend mit Alcohol ausgesüßet worden, trocknete es sehr leicht und zog die Feuchtigkeit der Luft nicht mehr an; es wog gelinde getrocknet nur 96 Theile.

M) Der schwarzgraue etwas ins grünliche schielende Rückstand, welcher sich nicht mehr in Kali auflösen wollte, wurde geglühet; es waren einige Theile

davon

davon verloren gegangen, daher sein Gewicht von 154 Theilen kein ganz sicheres Anhalten in der Bestimmung des quantitativen Verhältnisses gewähren kann. Diese 154 Theile wurden mit doppelt so viel reinem chrystallinischen Salpeter zusammen gerieben, und in einem porcellanenen Gefäße nach und nach bis zum dunklen Glühen erhitzt; die Mischung ging in Fluß, stieß wenige röthliche Dämpfe aus, und bildete nach dem Erkalten einen schwärzlichgrauen Salzklumpen, der sich mit Erniedrigung der Temperatur größtentheils im Wasser auflösete und solches gelb färbte; inzwischen zeigte der häufig zu Boden sinkende schwarzgraue Bodensatz, welcher der Auflösung in Wasser widerstund, desgleichen die schwächere gelbe Farbe der Auflösung in Vergleichung der (L) erwähnten, ich sage, diese beiden Umstände zeigten ganz deutlich, daß der größte Theil des schwarzgrauen Körpers in diesem Versuch unverändert geblieben; es ward demnach alles zusammen wiederum abgedunstet, mit rauchender Salpetersäure übergossen und in dem porcellanenen Gefäße abermals bis zum Glühen erhitzt; nach geschehener Auflösung des Salzklumpens in Wasser war die Farbe weit stärker als vorhin, es zeigte sich weit weniger schwarzgrauer Bodensatz, dieser wog ausgesüßet und geglühet nur noch 88 Theile. Die Abgüsse der Aussüßungen wurden sämmtlich abgedunstet und stelleten 260 Theile eines hochgelben Salzes dar, welches die Feuchtigkeit der Luft ein wenig an sich zog, aber nicht zerfloß.

N) Die gesammleten weissen (C und D) erwähnten, aus der Auflösung des natürlichen rothen Bleyspathes gewonnenen Rückstände, welche Hornbley enthielten, wurden zusammen gemischt und in zwey Theile getheilet; der eine Theil war in einem tavirten Schmelztiegel dem Glühfeuer bestimmt, allein noch ehe der Tiegel glühete, zog sich das kaum schmelzende Hornbley schon durch die sonst ziemlich dichte Tiegelmasse, und an der äußern Fläche des Schmelztiegels entstund ein weisser Nebel: da nun das quantitative Verhältniß des Bleygehaltes auf diesem Wege durch das Hornbley nicht mit Sicherheit zu bestimmen war, so wurde der andere Theil des gewonnenen Hornbleyes mit Vitriolsäure in dem Maaße vermischt, daß noch etwas Säure zur Zerlegung des Hornbleyes überflüßig blieb. Die Mischung in einer porcellanenen Tasse der Hitze ausgesetzt, stieß salzsaure Dämpfe aus; wegen Ueberschuß an Vitriolsäure ließ sie sich etwas schwer bis zur Trokkene bringen. Durch helles Glühen entfernte sich endlich auch der Säureüberschuß, und dieser Versuch gewährte 484 Theile neutralen Bleyvitriol; das Ganze würde demnach 968 Theile geliefert haben.

O) 200 Theile metallisches Bley wurden in Salpetersäure aufgelöset und, um die strengste Neutralität hervorzubringen, mit ein wenig kohlensaurem Kali vermischt, bis etwas Niederschlag entstanden war; dieser Niederschlag wurde durch hinzugegossene einzelne Tröpfchen Salpetersäure wiederum (und zwar, weil der Bleykalch kohlensauer war, mit Aufbrausen) aufgelöset.

set. In diese neutrale wässerige Bleysalpeterauflösung ward nunmehr eine Auflösung des oraniengelben Salzes gegossen; es entstund alsbald ein hochgelber Niederschlag. Nachdem durch Zumischung des oraniengelben Salzes keine Trübung mehr entstund, ward der Niederschlag, der sich sehr geschwind zu Boden senkte, wohl ausgesüßet; er wog stark getrocknet 316, geglühet aber nur 315 Theile, und war im erstern Falle dem geriebenen natürlichen rothen Bleyspath gleich; durch das Glühen bildete er einen rothen sehr leicht zerreiblichen Klumpen.

P) Die ganze Menge des wiederhergestelleten rothen Bleyspathes ward dem Versuch (D, E und F) unterworfen (wobey ich die Salzsäure mit Weingeist im Uebermaß vermischte und den anhaltenden Grad des Siedens anwendete) und hierdurch 138 Theile getrockneter grüner Niederschlag wieder gewonnen, welcher geglühet nur $80\frac{1}{2}$ Theile wog; er lösete sich ebenfalls zum Theil in Wasser auf, zeigte eben die Erscheinungen wie obiger (G, a), und gab einen Rückstand von $61\frac{1}{2}$ Theile; die gelbe Flüßigkeit lieferte 69 Theile rothen Bleyspath. Das gesammelte Hornbley mit Vitriolsäure zu Bleyvitriol umgeändert, so wie vorhin (N) erwähnet worden, gab 291 Theile neutralen wasserfreyen Bleyvitriol. Die salzsaure Auflösung war diesmal sehr dunkelgrün und der (D) ganz gleich.

Q) Um zu erforschen, ob das durch Alcohol gereinigte oraniengelbe Salz (L) mit dem (M) erwähnten genau übereinkomme, wurde

a) von jedem eine kleine Quantität auf eine glühende Kohle gelegt; das erstere blieb ruhig und neigte sich bloß zum Fluß, das andre hingegen brachte noch überdies ein kleines Geräusch des verpuffenden Salpeters zum Entstehen.

b) Beide Salze nahmen durch hinzugemischten (destillirten) Essig eine höhere sich ins röthliche ziehende gelbe Farbe an, allein aus dem letzteren entwich zugleich eine unbedeutende kleine Menge Salpeterhalbsäure.

R) Durch Mischung der wässerigen Auflösung des einen oder des andern oraniengelben Salzes (L und M) mit den wässerigen Auflösungen verschiedener **neutraler** (salinischer) Verbindungen entstunden folgende Erscheinungen:

a) Mit den Bleyauflösungen ein oraniengelber Niederschlag oder wiederhergestelleter rother Bleyspath; die sich über dem Niederschlag aufhellende Flüßigkeit ist neutral, und, wenn des Fallungsmittels nicht zu viel angewendet worden, vollkommen farbenlos und wasserhelle.

b) Mit den Silberauflösungen ein blutrother Niederschlag, der sich als ein dunkelrothes Pulver zusammen begiebt und im Wasser eben so wie der rothe Bleyspath unauflößlich ist. Die übrigen Erscheinungen sind mit vorigen (a) einerley.

c) Mit den Queckſilberauflösungen ein rother Niederschlag, dessen Farbe ziemlich das Mittel zwischen den Farben der Niederschläge a und b hält.

d) Mit

d) Mit den Kupferauflösungen keinen Niederschlag, allein die Farbe der Kupferauflösung geht alsbald in das seladongrüne über.

e) Mit den Eisenauflösungen ebenfalls keinen Niederschlag; es verändert sich aber die weinbeergrüne Farbe der Eisenauflösung alsbald in eine braune.

f) Mit den Kobaldauflösungen entsteht auch kein Niederschlag, die rothe Farbe derselben aber wechselt alsbald mit der röthlichgelben ab.

g) Mit der Goldauflösung, welche alsbald eine grünliche Farbe annimmt, scheinet ein Niederschlag zu entstehen, allein hinzugemischtes Wasser läßt ihn wieder verschwinden und die Mischung nimmt eine grüngelbe Farbe an.

h) Die Mischungen d, e und f gaben mit kohlensauren Kali eben dieselben Niederschläge, als die Auflösungen der erwähnten Metalle ohne Mischung mit der wässerigen Auflösung jenes oraniengelben Salzes gegeben haben würden. Die Mischung g mit wässeriger Eisenvitriolauflösung vermischt, stellete den gewöhnlichen Niederschlag des metallischen Goldes dar.

i) Wird die Mischung d und f mit einer Bleyauflösung vermischt, so entstehet wiederhergestelleter rother Bleyspath; nimmt man statt der Bleyauflösung eine Silberauflösung, so zeigt sich der Niederschlag b.

k) In allen diesen Mischungen bleibt die Neutralität

ungekränkt, es mag nun ein Niederschlag entstanden seyn oder nicht.

5) In Hinsicht der **neutralen** salzsauren Auflösung des kohlensauren grünen Niederschlages (H und E) ist folgendes zu bemerken:

a) Sie hat eine etwas ins bläuliche spielende grüne Farbe, dahingegen die nicht neutralen Auflösungen durch das Uebermaß der Salzsäure eine Farbe zeigen, welche sich mehr dem grasgrünen nähert.

b) Eine dergleichen neutrale Auflösung mit äußerst wenigem Alkali gemischt, bringt sogleich einen grünen Niederschlag zum Vorschein, der durch Schütteln der Mischung nicht verschwindet; kohlensaure Alkalien bewirken kein Aufbrausen, denn die grüne Erde verbindet sich mit der Kohlensäure.

c) Die erwähnte neutrale Auflösung mit einem vitriolsauren neutralen Salz, welches ein Alkali als den einen Grundstoff besitzt, gemischt, bringt keinen Niederschlag zuwege, die Mischung bleibt neutral.

d) Eben so wenig wird die Neutralität beeinträchtiget, wenn ein neutrales Salz hinzugemischt wird, wodurch sich die Salzsäure von dem grünen Niederschlag abtrennet; letzterer tritt alsdenn mit der Säure des hinzugemischten neutralen Salzes in Neutralität (1).

e) Wird mehrerwähnte neutrale salzsaure Auflösung des grünen Niederschlages mit neutralem arsenikfauren Kali vermischt, so erfolgt ein perlfarbener

Nieder-

Niederschlag, und die Neutralität bleibt ungekränkt.

f) Eben diese Erscheinung entstehet durch neutrales phosphorsaures Kali.

g) Durch blausaures Kali wird bloß die Farbe etwas verändert und nach einiger Zeit ein unbedeutender blauer Niederschlag bemerkt, wodurch die Mischung nicht entfärbt wird. Dieser Niederschlag ist wahrscheinlich nichts als Berlinerblau, von welchem das blausaure Kali nur äußerst schwer gänzlich befreyet werden kann.

h) Mit dem oraniengelben Salze (L und M) bewirkte die neutrale salzsaure Auflösung des grünen Niederschlages keinen Niederschlag, die Mischung nahm aber eine olivengrüne Farbe an, welche gegen die Flamme eines Lichtes gehalten ins röthliche spielte. Die Mischung war so wie die vorigen neutral.

T) Der in dem Versuch M rückständige schwarzgraue erdförmige Körper lösete sich fast gar nicht in Salzsäure auf. Durch öftere Cohobirung mit rauchender Salpetersäure wurde er zwar fähig, sich mit Kali zu neutralisiren und das (L und M) erwähnte oraniengelbe Salz darzustellen; allein diese Arbeit ging so langsam von statten und kostete so viel Salpetersäure, die noch überdies bey weitem zum größten Theil unnütz davon ging, daß die Fortsetzung dieses Versuches eingestellet wurde.

U) Die

U) Die bisher angezeigten Erscheinungen characterisiren den das Bley im rothen Bleyspath vererzet habenden Körper als einen solchen, dessen Substrat metallischer Natur ist. Dem Chymisten **Vauquelin** ist es geglückt, dieses Metall darzustellen; es bestund in einem weissen spröden Korn von chrystallinischem Gewebe *). Wegen der verschiedenen Farben, die es (wie aus den bisherigen Versuchen erhellet) hervorbringt, ist es Chromium genennet worden. Dieses Metall kann, wie sich aus F, H, K, L, M und T ergiebt, verschiedene Grade der Entbrennstoffung oder Lebensstoffung annehmen, und sich endlich als Säure zeigen; es hat demnach in dieser Hinsicht viel ähnliches mit dem Arsenikmetall.

*) Schon ehe Herr **Vauquelin** seine Entdeckungen bekannt machte, hatte bereits der Entdecker des Urans, Titans und Tellurs, nehmlich Herr Professor **Klaproth**, diesen Körper als einen neuen metallischen durch seine gründlichen mit dem rothen Bleyspath angestellten Versuche aufgefunden; Herr **Vauquelin** kam aber mit der Bekanntmachung und Benennung dieses Metalles zuvor.

Quantitatives Verhältniß, wenn die Chromiumsäure mit Metallen und Alkalien in Neutralität tritt; Lebensstoffung des Chromiumkalches wenn er als Säure erscheinen soll; Neutralitätsverhältniß zwischen Salzsäure und Chromiumkalch; specifische Lebensstoffung des Chromiummetalles als Bedingung der Möglichkeit seiner Auflösung in Säuren und Neutralisirung mit denselbigen; specifische Lebensstoffung des Chromiummetalles, wenn es als Säure erscheinen soll.

§. IV.

A) Aus §. III, O erhellet daß aus 200 Theilen metallischem Bley 315 Theile neutraler Masse entstehen, die bloß aus Bleykalch und Chromiumsäure bestehet; aus 1000 Theilen metallischem Bley, würden demnach 1575 Theile dieser neutralen Verbindung entstanden seyn. Nun lehren die Erscheinungen (§. III, R) in Vergleichung mit Lehrsatz 2, 3 und 4 des 8ten Stücks S. 86. u. f. daß dieser Bleykalch nicht mehr und nicht weniger Lebensstoff bey sich führe als die Bedingung der Möglichkeit nach den Gesetzen der Neutralitätsreihen (9tes Stück S. 127.) erfordert: dieser Lebensstoff aber beträgt 139,2 auf 1000 Theile metallisches Bley (9tes Stück S. 109) folglich ist 1139,2 die Bleykalchmenge in 1575 Theilen chromiumsauren Bley, und 1575,0 — 1139,2 = 435,8 die Masse der

Chromium=

Chromiumsäure. Es ist demnach auch 435,8 : 1139,2 = 1000 : 2614 und 435,8 : 1000 = 1000 : 2295, folglich 2614 — 2295 = 319 d. h. 1000 Theile Chromiumsäure neutralisiren sich mit 2295 Theilen metallischem Bley, und letzteres bedarf hiezu 319 Theile Lebensstoff, oder 1000 Theile Chromiumsäure neutralisiren sich mit 2614 Theilen Bleykalch.

Man hätte dies Verhältniß aus §. III, P finden können, wo aus 315 Theilen chromiumsauren Bley 291 Theile geglüheter Bleyvitriol gewonnen worden; letztere enthalten $\frac{291.3592}{4592}$ = 227,6 Theile Bleykalch (9tes Stück S. 127.) dieses fünfmal genommen giebt 1138, welches von vorigen 1139,2 nur unbedeutend abweicht; Diese kleine Abweichung kommt daher, weil bey der Sammlung des Bleyvitrioles die Genauigkeit nicht bis auf $\frac{1}{10}$ Gran ausgedehnet werden kann, und eben dieser Fall bey dem dargestelleten chromiumsauren Bley statt findet.

B) Aus der Vergleichung der (A) erwähnten Lehrsätze mit den Erscheinungen (§. III. R) ergiebt sich ferner, daß die Metalle und die Alkalien, wenn sie sich mit Chromiumsäure neutralisiren, eben das quantitative Verhältniß gegen einander behaupten, als wenn ihre Neutralisirung mit irgend einer andern Säure statt findet. Man ist demnach im Stande aus dem (A) entwickelten Neutralitätsverhältniß des chromiumsauren Bleyes, die Verhältnisse zwischen der Chromiumsäure und den übrigen Körpern, womit sie sich neutralisirt,

sowohl

sowohl mit Metallen als Alkalien zu finden: So ist z. B. 3153 : 614,3 = 2295 : 447,1 (9tes Stück S. 126 verglichen mit 4tes Stück S. 101. No. 5. die dritte Zahlenreihe) d. h. tausend Theile Chromiumsäure stehen mit 447,1 Theilen Bittererde in Neutralität. Eben so ist 3592 : 614,3 = 2614 : 447,1 (9tes St. S. 127.)

C) Die (§. III, P) erwähnten 69 Theile chromiumsaure Bley enthalten nach dem vorhin entwickelten Neutralitätsverhältniß $\frac{69.1000}{3614}$ = 19,1 Theile Säure, welche in 80,5 Theilen geglühter Erde enthalten war; diese war aus 315 Theile chromiumsauren Bleye gewonnen worden (§. III, O) In letzterem sind aber $\frac{315.1000}{3614}$ = 87,2 Säure, es sind demnach offenbar aus 87,2 — 19,1 = 68,1 Theilen Chromiumsäure nicht mehr als 80,5 — 19,1 = 61,4 Theile Chromiumkalch entstanden; der sich mit Salzsäure neutralisiren kann: Folglich ist 61,4 : 68,1 = 1000 : 1109,1 d. h. aus 1000 Theilen Chromiumkalch so wie er sich mit Säuren neutralisirt, entstehen durch den während der gänzlichen Entbrennstoffung geschehenen Zutritt von 109 Theilen Lebensstoff, 1109 Theile wirklicher Säure.

D) Es läßt sich kein Neutralitätsverhältniß zwischen Chromium und Salzsäure finden, ehe man nicht die Menge des Kalches genau bestimmet, der sich mit der Salzsäure neutralisirt haben kann: Die 27 Theile

welche

welche durch Glühen der 50 Theile des kohlensauren Chromiumkalches gewonnen wurden (§. III. G), waren zum Theil in Säure umgeändert, der Ueberrest aber noch in Salzsäure auflösbar. Da aus dem entstandenen Antheil Säure 23 Theile chromiumsaures Bley gewonnen wurden, so deutet dies auf $\frac{23.1000}{3614} = 6{,}4$ Theile Säure; diese von 27,0 abgezogen, lassen 20,6 Theile Chromiumkalch; allein 6,4 Theile Säure enthalten nach vorigem Verhältniß (C) $\frac{6{,}4.1000}{1109} = 5{,}8$ Chromiumkalch, diese zu 20,6 addirt geben 26,4 Theile Chromiumkalch in 50 Theile des verbrauchten kohlensauren Chromiums an; von diesem sind 360 Theile mit Salzsäure gesättigt worden, die einen Rückstand liessen, der geglühet 10 Theile wog; da nun diese 10 Theile von eben der Beschaffenheit wie jene 27 sind, so ist 27 : 26,4 = 10 : 9,8; es sind also eigentlich 9,8 Theile Chromiumkalch zur Neutralisirung überflüßig gewesen. Nun ist offenbar 50 : 26,4 = 360 : 190,2 und 190,2 — 9,8 = 180,4; demnach haben sich mit der Salzsäure eigentlich nur 180,4 Theile Chromiumkalch neutralisirt.

E) Die (§. III, I) gewonnenen 540 Theile Hornsilber deuten auf $\frac{540.1000}{6209} = 86{,}9$ Theile salzsäure Masse (9tes Stück S. 127. die zweyte Zahlenreihe) welche mit 180,4 Theilen Chromiumkalch in Neutralität gewesen, folglich ist 86,9 : 180,4 = 1000 : 2073,7.

Da

Da nun, wenn in der durch die Salzsäure determinirten Neutralitätsreihe (9tes Stück S. 127) dem Gliede $(u + a) + 4b = 1979,1$ die Differenz $b = 95,0$ addirt wird, das Glied $(u + a) + 5b = 2074,1$ heraus kommt, und diese Zahl von der durch Versuche aufgefundenen 2073,7 fast um nichts abweichet, so ist man für jetzt berechtiget, das Neutralitätsverhältniß zwischen Salzsäure und Chromiumkalch wie 1000:2074,1 zu setzen; auf diese Art behauptet dieser metallische Kalch das Glied $(u + a) + 5b$ in der Neutralitätsreihe metallischer Kalche.

F) Die Erscheinungen (§. III, S) in Vergleichung mit vorhin (A) angeführten Lehrsätzen beweisen ferner, daß die in der durch die Salzsäure determinirten Neutralitätsreihe der Metalle (9tes Stück S. 127) vorkommende Zahl 613,7 die Masse des Lebensstoffes in 2074,1 Theilen Chromiumkalch seyn müsse; es ist demnach $2074,1 - 613,7 = 1460,4$ die Masse des Chromiummetalles, die sich mit 1000 Theile Salzsäure neutralisirt und hiezu 613,7 Theile Lebensstoff bedarf: Das Chromiummetall besetzt folglich auch das Glied $a + 5b$ in den Reihen (9tes Stück S. 126)

G) Offenbar muß nun auch die specifische Lebensstoffung des Chromiummetalles als Bedingung seiner Auflösung in Säuren das Glied $\frac{Au}{a + 5b} = 420,2$ in der Lebensstoffungsreihe (9tes Stück S. 109) besetzen, d. h. 1000 Theile Chromiummetall erfordern als Bedingung der Möglichkeit seiner Auflösung in Säuren

420,2 Theile Lebensstoff; es ergiebt sich dies auch aus dem Verhältniß 1460,4 : 613,7 = 1000 : 420,2.

H) Da das quantitative Verhältniß des Chromium-Kalches zu dessen aus ihm entstandenen Säure 1000 : 1109 ist (C) so ist auch $\frac{1420,2.1109}{1000} = 1575$; mithin erfordern 1000 Theile Chromiummetall zu ihrer gänzlichen Entbrennstoffung 575 Theile Lebensstoff, und in diesem Zustande erscheinet dies Metall als Säure.

Ueber das bisweilen scheinbar verschiedene quantitative Verhältniß in dem natürlichen und künstlichen rothen Bleyspathe (chromiumsauren Bleye) nebst einer Prüfung der von Hrn. Vauquelin angegebenen quantitativen Verhältnisse des Chromiums.

§. V.

A. Wenn man die (§. III, A, F, G, N, O und P) durch Versuche bestimmten Zahlen mit einander ohne die Erscheinungen vergleichet, so ergiebt sich, daß das quantitative Verhältniß der Grundstoffe in dem zum Versuche angewandten natürlichen rothen Bleyspath, von dem Verhältniß der Grundstoffe des dargestelleten neutralen chromiumsauren Bleyes etwas abzuweichen scheinet. In letzterem sind, wenn seine Masse = 1000

gesetzt

gesetzt wird, die Massen der Grundstoffe in folgenden Zahlen enthalten:

Chromiumsäure $\frac{1000000}{3614} = 277$ (§. IV, A)

Bleykalch $1000 - 277 = 723$

In 50 Theilen des kohlensauren Chromiums (§. III, F) sind nur 26,4 Theile Chromiumkalch (§. IV, D) aus diesen entstehen $\frac{26,4.1109}{1000} = 29,3$ Theile Säure (§. IV. C) folglich geben 50 Theile erwähnten kohlensauren Chromiums 29,3 Theile Säure, demnach 446 Theile des erstern $\frac{446.29,3}{50} = 261,3$ Theile des letztern; zur Neutralität dieser Säuremasse gehören $\frac{261,3.2614}{1000} = 683,0$ Theile Bleykalch (§. IV, A) diese zu 261,3 addirt geben 944,3 Theile chromiumsaures Bley an; da doch 1050 Theile natürlicher rother Bleyspath zum Versuch angewendet worden; die Differenz $1050 - 944,3 = 105,7$ Theile deuten demnach zum Scheine auf eine fremde Beymischung in dem zur Untersuchung angewandten Mineral; Wenn auch hievon noch $\frac{1}{2}$ Procent Christallisationswasser abgezogen wird (§. III, G, b) so bleiben doch noch 100 Theile übrig, die auf keine Weise als chromiumsaures Bley zu betrachten wären. Suchet man aus dem Verhältniß 3592 : 4592 (§. IV, A) wie viel Bleyvitriol aus 683 Theilen Bleykalch entstehen, so findet man 873 Theile desselben; die ganz als Bleyvitriol gehaltene Masse,

welche aus 1050 Theilen rothen Bleyspath erhalten wurde, beträgt 968 Theile (§. III, N) ziehet man nun 873 von 968 ab, so bleiben 95 Theile übrig, welche nahe an jene 100 grenzen. Allein diese Verschiedenheit ist nur scheinbar, sie verschwindet wenn man die Erscheinungen zu rathe zieht.

a) Fürs erste erhellet aus §. III, P daß 315 Theile chromiumsaures Bley 291 Theile Bleyvitriol gaben, es ist aber, wenn man von 1050 natürlichen rothen Bleykalch $\frac{1}{2}$ Procent Christallisations-Wasser abzieht 315 : 291 = 1045 : 968,5; diese 968,5 Theile stimmen mit jenen 968 Theilen Bleyvitriol, die aus 1050 Theilen natürlichen rothen Bleyspath erlangt wurden, so genau überein als man nur verlangen kann. Hieraus läßt sich schon schließen, daß jene 968 Theile reiner Bleyvitriol sind, und daß der zum Versuch angewandte rothe Bleyspath mit dem chromiumsauren Bley ganz identisch gewesen.

b) Fürs andere vergleiche man die Erscheinungen §. III, C, D und P. Da die letztern beiden salzsauren Auflösungen des Chromiums, wo die Salzsäure mit Weingeist in Mischung gewesen, sich von der erstern die ohne Weingeist bereitet worden, durch die weit dunklere grüne Farbe auszeichnen, die Chromiumsäure aber in Auflösung mit Wasser eine gelbe Farbe besitzt (§. III, G, a und P) und die ohne Weingeist bereitete salzsaure Chromiumauflösung erst eine braungelbe, und hernach

nach eine hell oder smaragdgrüne Farbe annahm (§. III, C) so ergiebt sich, daß in dieser nicht alle Säure in Metallkalch verwandelt worden; ist nun aber noch etwas Säure vorhanden gewesen, so hat sich diese hernachmals mit dem zur Niederschlagung des Metallkalches angewandten Alkali verbunden. Hingegen ist in dem Versuch §. III, P alle Säure in Kalch verwandelt und durch Alkali abgeschieden worden. Hätte man die Auflösung §. III, C besonders und nicht in Vereinigung mit der nachfolgenden (§. II, D) behandelt, so würde der Unterschied der Quantitäten der Niederschläge noch weit auffallender seyn als er jetzt ist. Es läßt sich aus dem Verhältniß 291 : 80,5 (§. III, P) leicht berechnen, wie viel Niederschlag durch oberwähnten Umstand verlohren gegangen, denn es muß seyn 291 : 80,5 = 968 : 267,7; die Menge des erhaltenen geglüheten Niederschlages ist aber nur $\frac{446.27}{50}$ = 240,8 folglich sind 267,7 — 240,8 = 26,9 oder beynahe 27 Theile Verlust, die nicht niedergeschlagen worden, und wahrscheinlich die Ursache der kaum merklichen gelblichen Farbe der sich über den Bodensatz aufgehellet habenden mittelsalzigen Flüssigkeit sind, (§. III, F) In dem folgenden Paragraphen wird erwiesen werden, daß wenn die ganze Menge Chromiumsäure durch Salzsäure in metallischen Kalch verändert werden soll, entweder ein gewisses Uebermaaß

maaß Salzsäure oder ein Zusatz von brennstoffhaltigen Körpern z. B. Weingeist hiezu erforderlich sey, ohne eines von beiden findet keine vollständige Zerlegung statt. Für jetzt würde uns dieser Beweis zu weit von der vorhabenden Betrachtung entfernen.

B) Die Untersuchung welche Herr **Vauquelin** durch die Analyse mit 100 Gran natürlichen rothen Bleyspath und durch die Synthese mit 25 Gran metallischen Bley veranstaltet hat, weichet in Ansehung der quantitativen Verhältnisse von der stöchiometrischen nicht unbeträchtlich ab; So klein auch übrigens die Unterschiede bey den kleinen Quantitäten womit dieser verdienstvolle Chymist gearbeitet, zu seyn scheinen, so groß sind sie doch, wenn man auf ihre Verhältnisse siehet.

a) Aus 200 Theilen metallischem Bley entstehen 315 Theile chromiumsaures Bley und diese geben durch Zerlegung 291 Theile Bleyvitriol (§. III, P) letztere aber entstehen auch aus 200 Theilen Bley, wie nicht nur Versuche und Neutralitätsreihen sondern auch die Vauquelinische Annahme zeigt; denn er setzt den Metallgehalt in 82,65 Theilen Bleyvitriol auf 57,1 es ist aber 291 : 200 = 82,65 : 56,8 welches von 57,1 eben nicht bedeutend abweichet. Wenn nun aus 315 Theilen chromiumsauren Bley 291 Theile Bleyvitriol entstehen, so entstehen aus 100 Theile des rothen Bleyspathes selbst nach Abzug von $\frac{1}{2}$ Procent

Christalli-

Christallisationswassers 92 Theile Bleyvitriol. Herr **Vauquelin** hat aber nur 82,65 desselben erhalten; Der Versuch dieses Chymisten ist inzwischen von der Art, daß der Verlust von beynahe $9\frac{1}{2}$ Gran sehr verzeihlich ist; denn wenn man 100 Gran des Minerales zweimal mit kohlensaurem Kali behandelt, den entstandenen Bleykalch auslaugen muß, ihn sodann erst in Salpetersäure auflöset und hieraus Bleyvitriol niederschlägt, welcher ebenfalls ausgelaugt werden muß, so ist es nicht zu verwundern, wenn bey der sorgfältigsten Vorsicht 9 Gran Bleyvitriol weniger erhalten werden, als man erhalten sollte; diese 9 Gran bringen bey einer großen Quantität nicht den Irthum im Verhältniß zuwege als bey einer so kleinen von 100 Gran. Wenn auch in den Versuchen (§. III, N) wirklich 9 Gran Bleyvitriol verlohren gegangen wären, welches doch gewiß der Fall nicht ist (A, a) und bey der einfachen Arbeit auch nicht seyn kann, so würde der Irthum nur $\frac{9}{1050}$ oder nicht ein ganzes Procent betragen haben, dahingegen er in der Vauquelinischen Arbeit $\frac{9}{100}$ d. h. neun Procent beträgt. Man ersiehet hieraus daß die Vauquelinische Arbeit zwar qualitativ richtig, zur Bestimmung der quantitativen Verhältnisse aber nicht tüchtig ist, und daß man bey stöchiometrischen Versuchen nicht nur die einfach-

sten

sten Methoden, welche mit gehöriger Präcision in den Erscheinungen verbunden sind, wählen, sondern auch für hinreichende Quantitäten zu den Versuchen sorgen müsse.

b) So geringe die Quantität rothen Bleyspathes gewesen die Herr **Vauquelin** zur Analyse und Bestimmung der quantitativen Verhältnisse angewendet, so sind diejenigen Quantitäten die dieser Chymist zur Synthese und der daraus zu schließenden Verhältnisse gebraucht noch weit geringer. Welche quantitative Genauigkeit läßt sich so wohl erwarten, wenn 25 Gran Bley in Salpetersäure aufgelöset mit luftleeren Kali, welches noch überdem auflösende Kräfte gegen den Bleykalch zeigt, niedergeschlagen werden? der mindeste Ueberschuß des Kali löset etwas Bleykalch auf, und der geringste Mangel desselben hindert seine gänzliche Abscheidung; der Auslaugungen nicht zu gedenken, ist es bey so bewandten Umständen nicht zu verwundern, wenn die Arbeit statt wenigstens $28\frac{1}{2}$ Gran Bleykalch zu liefern (wie man sich durch Versuche im Großen und durch die Neutralitätsreihen in Vergleichung mit den dahin gehörenden Lehrsätzen überzeugen kann) nur 28 Gran liefert, die noch dazu ganz wasserfrey gedacht werden müssen; und da Herr **Vauquelin** dieses nicht bewerkstelliget, so müßte die Arbeit wenn sie ganz präcise gewesen wäre, noch etwas über $28\frac{1}{2}$ Gran Bleykalch geliefert haben; bey der

Nie-

Niederschlagung von 25 Gran in Salpetersäure aufgelöseten Bleyes durch chromiumsaures Mittelsalz ist, daferne überall Neutralität obwaltet, zwar nichts für die Richtigkeit zu fürchten, weil die Erscheinung mit Präcision begleitet, und das chromiumsaure Bley in Wasser unauflösbar ist; allein hiebey ist zu bemerken, daß wenn das wohl und bis zum Ueberfluß ausgesüßete Bleychromiat nicht sehr scharf, sondern gelinde getrocknet wird, es bis gegen acht Procent Wasser bey sich behalten kann, die es in der Temperatur zwischen dem siedenden Wasser und dem Rothglühen fast ganz verlieret, so daß nur höchstens $\frac{1}{2}$ Procent rückständig bleibt, welches endlich durch Glühen entfernet wird. Wenn also auch Herr **Vauquelin** die Aussüßung vollständig vorgenommen, so läßt sich doch leicht erklären, wie dieser Chymist aus 25 Gran metallischem Bley dem Anschein nach 43 Gran chromiumsaures Bley oder Bleychromiat erhalten, da oberwähnte Menge metallisches Bley nicht mehr als $39\frac{1}{2}$ Gran Bleychromiat liefern kann, wie die Analyse und Synthese (§. III O, P) lehret.

c) Obgleich in dem synthetischen Versuche des Herrn **Vauquelin** die andere Unrichtigkeit durch die erste etwas modificirt, und auf diese Art selbst die Unrichtigkeit der Analyse zum Theil versteckt wird, so hat doch Herr **Vauquelin** eine Differenz von 1,72 auf hundert Theile Bleychromiat gefunden;

welche, da sie auf Rechnung der Säure kommen, die bey weiten den kleinsten Theil ausmacht, eine beträchtliche Abweichung in Hinsicht des quantitativen Mischungsverhältnisses zwischen der Analyse und Synthese hervorbringt; bey Versuchen wo man die Ausforschung der quantitativen Verhältnisse zum Zweck hat, ist es nicht genug, die Differenz der Zahlen in Anschlag zu bringen, sondern die Vergleichung geometrischer Verhältnisse ist durchaus nothwendig. Es nähert sich demnach die Verschiedenheit der Analyse und Synthese der vollkommenen Uebereinstimmung nicht so sehr als die chymischen Untersuchungsmittel erlauben, wie Herr **Vauquelin** glaubt.

Ueber die leichteste Darstellung der Chromiumsäure aus dem natürlichen Bleychromiat (rothem Bleyspath), nebst der Erläuterung einiger besondrer Erscheinungen dieses metallischen Grundstoffes.

§. VI.

A) Es ist (§. III. M und T) erwähnt worden, daß der Chromiumkalch durch mehrmaliges Glühen in den Zustand tritt, wo er nicht nur in Säuren unauflöslich wird, sondern auch seine Veränderung in wirkliche Säure, wenn sie durch Hülfe der concentrirten Salpetersäure geschehen soll, sehr erschweret, ja vielleicht

zuletzt

zuletzt gar unmöglich macht. Aus verschiedenen Versuchen, die mit den neutralen chromiumsauren Verbindungen, welche vorzüglich in Bleychromiaten bestunden, vorgenommen worden waren, hatte ich 148 Theile dergleichen Chromiumkalch erlangt, der einem Eisenmohr sehr ähnlich sah, und der Auflösung in Salzsäure eben so wie der Veränderung durch rauchende Salpetersäure auf das hartnäckigste widerstund. Herr Graf von *Moussin-Pouschkin* hat in seinen eben so zahlreichen als gründlichen Versuchen, die er mit dem rothen Bleyspath und dem darinnen enthaltenen Chromium angestellet, diese Bemerkung zuerst gemacht. (Chymische Annalen von Crell. 1798. Buch 2. S. 445 u. f.)

B) Mir war viel daran gelegen, diesen Kalch zur Säure umzuändern, weil er, eine kleine Menge natürliches Bleychromiat und etwas neutrales chromiumsaures Kali ausgenommen, das einzige Product war, was mir von fünf Loth des mir (durch die zuvorkommende Güte des vorhingedachten Chymisten) zu Theil gewordenen rothen Bleyspathes noch übrig blieb. Ich muthmaßte, daß die Salpetersäure im wasserfreyen Zustande bey noch höherer Temperatur vermögend seyn würde, die gänzliche Entbrennstoffung jenes Kalches, und folglich seine Umänderung in Säure vollkommen zu bewirken; zu dieser Vermuthung brachte mich ein ähnlicher Versuch des vorgedachten Chymisten (dieser Versuch ist im ersten Buche der Crellischen Annalen S. 12. u. f. beschrieben). Um diesen Endzweck zu erreichen, wurde

a) jene

a) jene Menge Chromiumkalch mit sechsfacher Menge sehr reinem Salpeter so genau als möglich zusammen gerieben, in einen Biliner *) Schmelztiegel geschüttet (der hierdurch nur zum dritten Theile angefüllet ward) und wohl bedeckt, aber nicht verklebt, einer nach und nach verstärkten Hitze beynahe bis zum Weisglühen ausgesetzt. Als sich im Tiegel ein Geräusche entweichender Luft hören ließ, wurde der Deckel behutsam abgenommen, um letzterer ungehinderten Ausgang zu verschaffen und das Ueberlaufen der schmelzenden Mischung zu verhindern: nachdem letztere ruhig floß, ward sie in einen Inguß gegossen, wo sie erstarret eine dunkelgrüne Masse bildete, die sich in Wasser größtentheils auflösete und demselben eine gesättigte oraniengelbe Farbe mittheilte. Ein geringer Theil schwarzgraues lockeres Pulver widerstund der fernern Auflösung in Wasser; dieses wurde nach der Trocknung

b) mit achtfacher Menge Salpeter auf eben die Art wie vorhin behandelt, lieferte auch eben dasselbe Product, welches sich in Wasser bis auf eine kleine

*) Diese Schmelztiegel sind von außerordentlicher Güte. Ein gewisser Mann, Namens Sulz zu Bilin in Böhmen, sandte mir voriges Jahr eine Menge derselbigen zu, um sie zu prüfen: sie lassen sich mehrmals brauchen, und vertragen auch eine schnelle trockene Abkühlung.

kleine Portion lockeren Pulvers auflöſete, das die Mühe fernerer Bearbeitung nicht belohnete.

C) Die geſammleten klaren oraniengelben Flüßigkeiten miſchte ich mit einer neutralen ſalpeterſauren Silberauflöſung, die durch eine hinreichende Menge Waſſer verdünnet war, in dem Maaße, bis kein rother Niederſchlag mehr entſtund. Nachdem die Miſchung einen Tag in Ruhe geſtanden, war die ſich vollkommen aufgehellet habende Flüßigkeit ganz farbenlos; ſie wurde abgegoſſen, und der rothe Niederſchlag, der ein neutrales Silberchromiat darſtellete, zu eilf verſchiedenen malen mit ohngefähr doppelt ſo viel Waſſer, als der rothe dünne Brey betrug, ausgeſüßet, welche Arbeit nur drey Tage Zeit erforderte, indem ſich das Silberchromiat bey dieſer Arbeit weit geſchwinder ſenkte und die Flüßigkeit ſich in weit kürzerer Zeit farbenlos aufhellete, als bey der anfänglichen Zerlegung geſchehen war. Die Abgüſſe wurden abgedunſtet, gaben aber nur eine unbedeutende kleine Portion eines röthlichen Staubes, der die Mühe des Ausſüßens und Trocknens ganz unbelohnt ließ.

D) In den durch vorigen Verſuch nach eilfmaliger Ausſüßung erlangten dünnen rothen Brey, welcher aus neutralem Silberchromiat und reinem Waſſer beſtund, wurde tropfenweiſe eine mit Waſſer ſehr verdünnete gemeine Salzſäure gegoſſen, und die Flüßigkeit jedesmal umgerühret. Der rothe Niederſchlag verwechſelte ſeine Farbe mit der caneelfarbenen, und zuletzt mit der weiſſen; er ſenkte ſich als Hornſilber nieder

und die sich aufhellende Flüßigkeit zeigte eine Topasfarbe. Das Hornsilber wurde hinreichend ausgelaugt und die klaren Abgüsse vermittelst der Wärme eines Stubenofens gelinde abgedunstet; sie schossen zu schönen durchsichtigen Chrystallen von sehr dunkler braunrother Farbe an, welche, nachdem sie einer kälteren Temperatur mit Zutrit der athmosphärischen Luft ausgesetzt wurden, Feuchtigkeit anzogen, und bis auf eine sehr kleine Menge dünner sehr spitziger piramidalischer Chrystalle ganz zerflossen.

E) Auf die im Wasser auflösbaren piramidalischen Chrystallen wurden einige Tropfen sehr schwacher Salzsäure getröpfelt; sie löseten sich zum Theil auf, der Rest aber wurde weis, und war wirkliches Hornsilber.

F) Die durch das Zerfließen vorerwähnter Chrystallen (D) erlangte sehr dunkele braunrothe Flüßigkeit wurde abermals abgedunstet, und die trocken gewordene Säuremasse noch warm zu feinem Pulver gerieben; letzteres war blutroth von Farbe, und wurde in einem wohl verstopftem Glase verwahrt. Derjenige Theil desselben, der sich während des Reibens an das Gefäß hing, zerfloß schnell an der kalten Luft; die Flüßigkeit hatte nebst einer sehr großen färbenden Kraft einen etwas weniges säuerlichen Geschmack.

G) Ein Theil der erhaltenen reinen Chromiumsäure wurde mit Weingeist gemischt, in welchem sie sich vollkommen auflöste; durch heisses Abdampfen bis zur Trockene wurde die Säure sehr langsam in den unauflösbaren Chromiumkalch (§. III. M. T.) umgeändert.

H) Das

H) Das Chromium gehört unter diejenigen Metalle, welche sehr verschiedener Grade von Entbrennstoffung fähig sind; es zeichnet sich aber vor allen übrigen noch durch den besondern Umstand aus, daß wenn es sich in einem gewissen Mittelzustande zwischen der Lebensstoffung als Bedingung der Möglichkeit seiner absoluten Neutralität mit Säuren und der Lebensstoffung als Säure befindet, es aller Auflösung in Säuren widerstehet, da doch selbst die Auflösung der Chromiumsäure in andern Säuren möglich ist. Dieser in Säuren unauflösbare Chromiumkalch ist immer das Resultat, wenn ein in Säuren auflösbarer Kalch zu wiederhohlten malen geglühet, oder mit Salpetersäure dem Grade des Siedens ausgesetzt wird; es entstehet jederzeit etwas wirkliche Säure, der Rückstand aber wird je länger je unvermögender, sowohl zur Auflösung in Säuren, als auch selbst zur Umänderung in Säure; dahero ist die vorhin (C und D) angezeigte Methode die sicherste, um reine Chromiumsäure ohne irgend einen Abgang zu gewinnen; sie ist derjenigen, da man das Bleychromiat mit schwacher Salzsäure einer kalten Digestion unterwirft, sehr vorzuziehen, denn letztere ist viel Unbequemlichkeit unterworfen; die gänzliche Befreyung vom Bleygehalt ist sehr schwierig und die Gewinnung der ganzen Menge Chromiumsäure, die mit dem Bley in Neutralität stund, auf diese Art unmöglich. Die Wahrheit dieser Sätze wird sich noch aus folgenden Betrachtungen ergeben, worinnen die auffallenden Erscheinungen, die sich auf die Entbrennstoffung

stoffung oder Lebensstoffung des Chromiummetalles beziehen, auf stöchiometrischem Wege erkläret sind.

I) Es ist zuförderst zu untersuchen, warum die durch Salzsäure bewirkten Auflösungen des rothen Bleyspathes oder Bleychromiates eine verschiedene Beschaffenheit zeigen, je nachdem die Salzsäure in mehr oder weniger Mächtigkeit (Concentration), in höherer oder niederer Temperatur zur Auflösung angewendet worden, und warum die Auflösung jedesmal schneller und heftiger von statten gehet, auch immer einerley ausfällt, wenn eine hinreichende Menge Weingeist gleich zu Anfange hinzugemischt wird (§. III. D und P). Nach dem strengen antiphlogistischen System, wo kein Brennstoff statt findet, und wo bey der Lebensstoffung eines Substrates nichts als einfache Wahlverwandtschaft statt finden soll, schließet diese Erscheinung einen förmlichen Widerspruch in sich, und ist auf keine Weise zu erklären: denn die Verwandtschaft des Lebensstoffes zum Chromiumkalch ist, wenn die Säure sich mit Bley in Neutralität befindet, geringer als die zur gemeinen Salzsäure, und letztere wieder geringer als die zur Grundlage des Weingeistes; mithin wenn die erste a, die zweyte b und die dritte c heißt; $a \prec b \prec c$, das ist a kleiner als b, b kleiner als c, folglich muß auch $a \prec c$ oder a kleiner als c seyn, und die mit Bley in Neutralität stehende Chromiumsäure sich durch blossen Weingeist ohne Schwierigkeit in auflösbaren Chromiumkalch verwandeln lassen, welches der Erfahrung diametro widerspricht, denn man mag das Bleychromiat

miat mit Weingeist so lange sieden als man will, es bleibt unverändert; desgleichen müßte sich, weil c größer als b und b größer als a ist, die Chromiumsäure durch den Weingeist weit schneller und vollkommener zerlegen, als durch die Salzsäure, welches ebenfalls der Erfahrung (G) entgegen ist; hingegen wird die mit Bley in Neutralität stehende Chromiumsäure durch bloße Salzsäure langsam, wenn letztere aber mit Weingeist oder einem andern verbrennlichen Körper, z. B. Gold, vergesellschaftet ist, weit schneller in Chromiumkalch, der sich mit Salzsäure neutralisirt, umgeändert. Nimmt man hier, wie es durch die ganze stöchiometrische Analogie erwiesen ist, die Gegenwart des imponderablen Brennstoffes oder Phlogistons nicht nur in den verbrennlichen Körpern, sondern auch in den nicht vollkommen gelebensstofferen (dergleichen die gemeine Salzsäure und der Chromiumkalch ist) an, so ergiebt sich nicht nur die Möglichkeit, sondern auch die Nothwendigkeit jener auffallenden Erscheinung aus stöchiometrischen Lehrsätzen. Da die Auflösung des Chromiumkalches in gemeiner Salzsäure erst nach seiner augenblicklichen Entstehung erfolgen kann, so kommt diese Verwandtschaft oder Kraft hier außer Betracht; auch fällt der aus der Auflösbarkeit der Chromiumsäure in Salzsäure zu schöpfende Erklärungsgrund hinweg, weil erstere auch in Weingeist auflösbar ist, und durch letzteren doch bey weitem nicht so leicht und so vollkommen, wie durch die Salzsäure, zerlegt wird, da dies doch, weil c größer als b gesetzt worden, weit leichter

und vollkommener geschehen sollte. Es sind demnach nur folgende Verwandtschaften oder Kräfte zu vergleichen, die ich mit Buchstaben bezeichnen will:

1) In der Chromiumsäure die Verwandtschaft des metallischen Kalches zum Lebensstoff; diese sey = a oder gleich a.

2) In dem auflösbaren Chromiumkalch die Verwandtschaft desselben zum Brennstoff, ohne welchen er nicht erscheinen kann; diese sey = m.

3) In der vollkommenen Salzsäure die Verwandtschaft der gemeinen zum Lebensstoff; diese sey = b.

4) In der gemeinen Salzsäure die Verwandtschaft derselben zum Brennstoff, ohne welchen sie nicht bestehen kann; diese Verwandtschaft sey = n.

Auf dem positiven oder negativen Unterschiede dieser vier einander zum Theil entgegenwirkenden Kräfte beruhet die Wirkung der gemeinen Salzsäure auf die Chromiumsäure in einer gewissen Temperatur. Die Erscheinung selbst beweiset zur Gnüge, daß der Unterschied dieser Verwandtschaften in Hinsicht der Zerlegung der Chromiumsäure positiv oder bejahend sey.

Wenn nun die in voriger Erscheinung entstehende vollkommene Salzsäure mit Weingeist in Auflösung ist, so sind wiederum folgende Verwandtschaften oder Kräfte vorhanden:

1) Die obige in der vollkommenen Salzsäure = b.

2) Die vorhin erwähnte in der gemeinen Salzsäure = n.

3) In

3) In dem entstehenden Aether oder Naphta die Verwandtschaft zwischen dem Weingeist und dem Lebensstoff; diese nenne ich = c.

4) In dem Weingeist die Verwandtschaft seiner veränderten Grundlage zum Brennstoff, ohne welchen er nicht als Weingeist bestehen kann; diese sey = p.

Auf dem positiven oder negativen Unterschiede dieser Kräfte beruhet die Wirkung der vollkommenen Salzsäure auf den Weingeist; die Erscheinung, wenn beide in Mischung kommen, bezeuget, daß dieser Unterschied zur Entstehung der Naphte ebenfalls bey sehr mittelmäßiger Temperatur positiv oder bejahend ist.

Da nun, wenn Salzsäure, Weingeist und Chromiumsäure in Mischung kommen, zwey positive Verwandtschaftsunterschiede, d. h. zwey Kräfte zugleich wirken, so ist es leicht einzusehen, daß die Wirkung in einer und derselben Temperatur weit stärker seyn müsse, als wenn nur der eine positive Verwandtschaftsunterschied vorhanden wäre.

Setzt man den Fall, daß Chromiumsäure und Weingeist in Mischung kommt, so sind bloß die Verwandtschaften a, m, c und p vorhanden; die Erfahrung (G) lehret, daß ihr Unterschied zur Zerlegung der Chromiumsäure in solchen Kalch, der sich in Säure auflösbar und neutralisirbar zeigt, gleich Null ist; denn der neutralisirbare Chromiumkalch wird durch Naphta eben so wenig zur Säure, als die Chromiumsäure durch Weingeist zum neutralisirbaren Kalch wird. Wenn

man die Verwandtschaftsunterschiede durch P und Q ausdrückt, und die Buchstaben in Gleichungen ordnet, so ist $(b-a)+(m-n)=\pm P$, $(n-b)+(c-p)=\pm Q$, $(a-m)+(c-p)=0$: aus diesen Gleichungen wird $2(c-p)=2(m-a)=+P+Q$; woraus sich ergiebt, daß beide Verwandtschaftsunterschiede positiv sind, und deshalb die Zerlegung der Chromiumsäure beschleunigen, wie auch die Erfahrung lehret. Durch den zu P noch hinzutretenden positiven Verwandtschaftsunterschied Q wird demnach die Kraft P noch weit mehr vergrößert, als sie durch eine höhere Temperatur, wodurch die Chromiumsäure vermittelst bloßer Salzsäure zerlegt werden kann, vergrößert wird.

K) a) Die Ursache, warum der Chromiumkalch der weitern Entbrennstoffung durch Salpetersäure so sehr widerstehet, liegt zum Theil in seiner Unauflösbarkeit; es ist eine größere Verwandtschaft erforderlich, um eine Veränderung der größern Theile zu bewirken, als bey kleinern nöthig ist, nun aber sind aufgelöfete Theile die empirisch kleinsten; da nun ein dergleichen Chromiumkalch in der Salpetersäure nicht auflösbar ist, so ist der Verwandtschaftsunterschied zwischen den Elementen des Chromiumkalches und denen der Salpetersäure nicht zulänglich, zumalen die Kraft der letztern noch durch das beygemischt enthaltene Wasser geschwächt wird. Durch höhere Temperatur, Entwässerung der Salpetersäure und Vermehrung der Berührungspunkte kann diese Kraft ver-

verstärkt, und das ihr entgegenstehende Hinderniß gehoben werden; diese erwähnten drey Erfordernisse treffen alsdenn zusammen, wenn der Salpeter mit dem Chromiumkalche zusammen gerieben und bey einem so starken Feuer geschmolzen wird, wo ein beträchtlicher Theil der Salpetersäure von dem Alkali abgetrennet wird, während der noch rückständige zugleich mit dem abgetrenneten in seine Elemente zerlegt wird: hierdurch erhält der Chromiumkalch Gelegenheit, Lebensstoff anzunehmen und sich ganz zu entbrennstoffen.

b) Es ist eine bekannte Erscheinung, daß der Arsenikkalch durch den Salpeter ohne Glühhitze in vollkommene Säure umgeändert wird, wobey Salpeterhalbsäure entweichet und das Alkali des Salpeters mit Arsenikſäure übersättigt wird. Dem ersten Anscheine nach kann man einen Grund zu haben glauben, eben diese Erscheinung von dem Chromiumkalche zu erwarten; allein bey genauer Prüfung der elementaren (quantitativen) Verhältnisse findet sich, daß sie bey Arsenik, Arsenikſäure, arsenikſaurem Kali, Salpeter und dessen Säure von der Art sind, daß die Verwandtschaften zur Hervorbringung jener Erscheinung befördert werden müssen, dahingegen die elementaren Verhältnisse im Chromiumkalch, Chromiumsäure und chromiumsaurem Kali in Vergleichung mit den übrigen nicht von der Art sind, daß sie die Verwandtschaften zur Hervorbringung der erwarteten

Erscheinung befördern können. Man darf diese Verhältnisse nur aufsuchen, so lehrt eine oberflächliche Vergleichung schon, daß der Chromiumkalch nicht eher in Säure verwandelt werden könne, als bis der Salpeter an und für sich selbst durch die heftige Hitze zerlegt wird; daher wird auch niemals die ganze Salpetermasse in chromiumsaures Kali umgeändert, man mag die Verhältnisse zwischen Salpeter und Chromiumkalch noch so mannigfaltig verändern; dahingegen erstere durch Arsenikkalch ganz in arsenikfaures Kali umgeändert wird.

L) Die Ursache, warum Chromiumsäure durch Weingeist, und zwar noch überdem sehr langsam und nur durch eine erhöhete Temperatur bloß zu jenem unauflösbaren und keiner Neutralisirung fähigen Kalch zerlegt wird, ist von voriger, welche die Umänderung dieses Kalches in Säure hindert (K), sehr verschieden; denn die Chromiumsäure wird vom Weingeist sehr begierig aufgelöset. Diese Ursache liegt in der Kleinheit des zur Zerlegung wirkenden positiven Verwandtschaftsunterschiedes, welcher, sobald die Säure durch den Weingeist in mit Säuren neutralisirbaren Kalch umgeändert werden soll, sogar Null ist (I), ja wenn die Chromiumsäure auf irgend eine Art in Neutralität ist (I und §. III. R), wohl gar negativ wird; die Chromiumsäure kann also nur in jenen unauflösbaren und keine Neutralität mit Säuren eingehenden Kalch verändert werden, welcher eben wegen seiner Unauflösbarkeit

barkeit der weitern Entbrennstoffung auf nassem Wege auch bey solchen Säuren widerstehet, welche, wie z. B. die Salpetersäure, den ponderablen Lebensstoff so gerne mit dem inponderablen Brennstoff vertauschen.

M) Wenn die Chromiumsäure bloß durch Salzsäure in neutralisirbaren Kalch umgeändert werden soll, so wird hiezu weit mehr Salzsäure erfordert, als wenn eine hinlängliche Quantität Weingeist hinzugemischt wird; denn es ist außer der in Neutralität mit Chromiumkalch tretenden Salzsäure noch eine Menge der letztern erforderlich, um die Chromiumsäure so weit als nöthig zu entbrennstoffen, und deren Lebensstoff aufzunehmen, mit welchem sie vollkommene Salzsäure darstellen muß; dahingegen letztere in Gesellschaft des Weingeistes bald wieder zerlegt und zur gemeinen Salzsäure wird. Wenn a : b das Neutralitätsverhältniß des Salzsäurestoffes zum neutralisirbaren Kalch, b : c das Verhältniß des letztern zum Lebensstoff, der ihn zur Säure darstellet, und c : d das Verhältniß des Lebensstoffes zum gemeinen Salzsäurestoff ist, mit welchem vollkommene Salzsäure entstehet; so wird zur Zerlegung von (b + c) oder der Chromiumsäure in jenen neutralisirbaren Kalch b, grade (a + d) gemeinen Salzsäurestoff erfordert. Es ist aber a : b = 1000 : 2074 (§. IV. E), b : c = 1000 : 109 = 2074 : 216 (§. IV. C) und c : d = (5713 — 3571) : 3571 = 2142 : 3571 = 216 : 360, folglich a = 1000, b = 2074, c = 216, d = 360, und demnach (b + c) = (2074 + 216) = 2290 und (a + d) =

(1000 + 360) = 1360. Die Menge Salzsäure, welche ohne Gesellschaft des Weingeistes die Chromiumsäure in neutralisirbaren Kalch zerlegen soll, verhält sich demnach zu derjenigen, welche in Gesellschaft des Weingeistes diese Erscheinung hervorzubringen vermag, wie 1360 : 1000 = (100 + 36) : 100, d. h. im erstern Falle werden 36 Procent mehr Salzsäure erfordert; ist aber die Chromiumsäure in Neutralität, so ist noch außerdem die zur Abscheidung der Chromiumsäure erforderliche Menge Salzsäure in Anschlag zu bringen, welche sich leicht berechnen lässet.

N) Aus D E und F erhellet, daß das neutrale Silberchromiat, welches im Wasser fast unauflösbar ist (C) sich mit Chromiumsäure übersättigen und ein in Wasser auflösbares, zu rubinrothen regelmäßigen Chrystallen anschießendes Salz darstellen könne; auch lehret die Erfahrung, daß das Silberchromiat ausser der Salzsäure noch durch mehrere andre Säuren zerlegt wird. Hieraus ergeben sich folgende Sätze:

a) Wenn ein chromiumsaures Neutralsalz sich mit Silbersalpeter zerlegt, so entstehet das Silber-Chromiat, ist der Silbersalpeter aber nicht neutral, so wirkt die übrige überflüßige Salpetersäure zugleich auf das chromiumsaure Neutralsalz, es wird Chromiumsäure frey, mit welcher sich ein Theil des entstandenen neutralen Silberchromiates übersättigen, und eine in Wasser, obgleich nicht in großer Menge auflösbare Verbindung darstellen kann. Wenn demnach der Herr Graf von *Mouſſin-Pouſchkin*

Pouschkin durch Zerlegung der salpetersauren Silberauflösung mit chromiumsauren Kali, einen rothen Niederschlag erhielt, der sich zum Theil in Wasser wieder auflösen ließ (Chymische Annalen von Crell 1799 B. 1. S. 5.) so war ohne Zweifel die Silberauflösung nicht strenge neutral gewesen, und es sind durch diesen Versuch eigentlich zweierley Niederschläge entstanden, davon einer aus vollkommen neutralen, der andre aber aus mit Säure übersättigten Silberchromiat bestanden hat.

b) Wenn zu einem neutralen Silberchromiat grade so viel Salzsäure gemischt wird, als nöthig ist, das Silber mit Salzsäure zu neutralisiren, so wird die Chromiumsäure rein abgeschieden; setzt man mehr Salzsäure hinzu, so ist die abgeschiedene metallische Säure durch Salzsäure verunreiniget; hierdurch kann, wenn selbige um sie vom Wasser zu befreyen, einer höhern Temperatur ausgesetzt wird, sehr leicht ein Theil derselben zerlegt, und der Zweck zum Theil verfehlet werden. Setzt man hingegen weniger Salzsäure zu dem Silber-Chromiat als nöthig ist, alles Silber mit Salzsäure zu neutralisiren, so bleibt ein Theil des Silberchromiates unzerlegt und übersättiget sich mit einem Theile der freygewordenen Chromiumsäure; da denn wiederum jenes in Wasser auflösbare Salz entstehet, welches mit der in Wasser bereits aufgelöseten Chromiumsäure verbunden bleibt,

und sich bey dem Abdunsten zuerst und zwar sehr regelmäßig chrystallisirt. Inzwischen ist es sehr leicht das richtige Verhältniß der beyzumischenden Menge wäßriger Salzsäure zu treffen, denn da das Hornsilber von sehr weisser Farbe, und im Wasser fast ganz unauflösbar ist, so senkt es sich alsbald in der Flüssigkeit zu Boden, und die Vollendung der weissen Farbe giebt den Punkt der vollständigen Zerlegung des Silberchromiates auf das genaueste an: Es bleibt demnach dies der sicherste Weg, um die Chromiumsäure ganz rein darzustellen.

c) Die Erfahrung lehret, daß ein fein zertheiltes Bleychromiat nicht nur ausser der Salzsäure noch durch mehrere andre Säuren zerlegt wird, sondern sich auch wie das Silberchromiat mit Chromiumsäure übersättigen könne. Wenn man also mit Herrn **Vauquelin** die Chromiumsäure durch kalte Digestion mit schwacher Salzsäure aus dem natürlichen Bleychromiat scheidet, und das Verhältniß der Salzsäure, welche erforderlich ist, das Bley in Hornbley umzuändern nicht genau getroffen hat, so ist die abgeschiedene metallische Säure jederzeit verunreiniget; ist der Salzsäure zu viel beygemischt worden, so läuft man Gefahr, die Zerlegung der metallischen Säure zu bewirken, wie selbst Herr **Vauquelin** sehr richtig bemerkt hat; ist hingegen weniger Salzsäure hinzugemischt worden, als die Veränderung des

Bley-

Bleychromiates zu Hornbley erfordert, so entstehet, nebst etwas Hornbley, ein mit Chromiumsäure übersättigtes Bleychromiat, welches in schöne mehr oder weniger roth gefärbte Chrystallen anschießet, die so wie das chrystallisirte mit Chromiumsäure übersättigte Silberchromiat sich vollkommen trocken an der Luft halten. Nun ist, daferne man nicht stöchiometrische Hülfsmittel anwendet, das Verhältniß der zur Abscheidung der Chromiumsäure aus dem Bleychromiat grade erforderlichen Menge Salzsäure nicht so genau zu treffen wie bey dem Silberchromiat; denn da das Hornbley noch im Wasser auflösbar ist, folglich keine so genaue Abscheidung desselben wie bey dem Hornsilber erfolgt, so kann es nicht fehlen, daß, während ein Theil Bleychromiat zerlegt worden, ein andrer Theil desselben sich mit einem Theile oder wohl gar der ganzen Menge abgeschiedener Chromiumsäure verbindet, und das chrystallisirbare mit erwähnter Säure übersättigte Bleychromiat darstellet. Es ist demnach gar nicht auffallend, warum die (F) reine Chromiumsäure in ihrer äußern Form so sehr von der nach der Vauquelinischen Methode dargestelleten Bleyhaltigen abweichet; denn letztere ist nur als ein mit Säure übersättigtes Bleychromiat zu betrachten, welches so wie ein dergleichen Silberchromiat in der äußern Form ganz andere Erscheinungen als die reine Chromiumsäure gewähren muß.

d) Aus

d) Aus dem was (c) gesagt worden, möchte sich wohl der Umstand erklären lassen, warum Herr **Vauquelin** aus der angeblich reinen Säure durch die Reduction ein Metallkorn erhielt, welches $\frac{1}{3}$ des Gewichts der dazu verwendeten Säure austrug (worauf dieser Chymist die ungeheure Lebensstoffung von 200 Procent gründet) dahingegen jener unauflösbare Kalch (§. III, M, T) der Reduction zu Metall ganz unfähig zu seyn schien (Chem. Annal. von Crell 1798 B. 1. S. 446) Es ist eine bekannte Sache, daß Metallkalche die entweder schwer zu reduciren sind, oder wenn auch dieser Fall nicht statt findet, jedoch Metalle liefern, die sich bey einem gewissen Feuersgrade verflüchtigen, weit leichter einen König gewähren, wenn sie mit einem andern Metalle in Verbidnng treten, welches leichter aus seinen Kalchen zu reduciren und feuerbeständiger ist; ja es sind Fälle vorhanden, wo schwer zu reducirende Metallkalche mit leicht reducirbaren und noch überdem flüchtigen, sich sehr leicht reduciren lassen, und ein ziemlich feuerbeständiges Metallgemische darstellen: Ein Beyspiel zeigt der mit Arsenik verunreingte Kobaldkalch, welcher mit Kohlengestübe und etwas Fluß einem mittelmäßigen Schmelzfeuer ausgesetzt, ein Metallgemische liefert, das aus Kobaldkönig und Arsenickkönig bestehet. Bekanntermaaßen gehet die Reduction des Wolframkalches leichter von statten, und die des

Wasser-

Wasserbleykalches in ein metallisches Korn wird dadurch möglich, daß man eine gewisse Menge eines andern Metalles als Zuschlag anwendet. Wenn nun die nach Vauquelinischer Methode unmittelbar aus dem natürlichen Bleychromiat dargestellete Chromiumsäure bleyhaltig war, so reducirte sich das Bley, und das Chromiummetall hatte sodann Gelegenheit gleich bey seiner Entstehung mit dem Bley vergesellschaftet einen König zu bilden, welcher mit Salpetersäure behandelt, etwas Säure liefert, die sich mit dem Bley wieder vereinigte, und Bleychromiat darstellete, (Chem. Annal. 1799. B. 1. S. 12.) daher das einestheils gelbe Pulver, welches Herr **Vauquelin** (durch mehrmalige Cohobirung der rauchenden Salpetersäure über diesem Metall bis zur Trockene) erhielt. Sollten gegenwärtige Blätter das Glück haben von Herrn **Vauquelin** gelesen zu werden, so bitte ich diesen verdienten Chymisten seine Versuche zu wiederholen, und die zur Reduction anzuwendende Chromiumsäure so genau als möglich auf Bley zu prüfen, auch die Reduction mit der auf die (A bis F) angezeigte Methothe dargestellten reinen Säure zu versuchen. Der Umstand, daß Hrn. **Vauquelin** die Reduction des Chromiumkalches, welcher gewiß kein Bley enthielt, nicht hat gelingen wollen, berechtiget zu der größten Wahrscheinlichkeit, daß die Reduction der reinen Säure noch weit schwieriger sey.

e) Die

e) Die Lebensstoffung des Chromiums, wenn es als Säure erscheinen soll, ist sehr beträchtlich, sie reichet aber doch noch nicht an die des Braunsteinköniges, wenn dieser sich mit Säuren neutralisiren soll (9tes St. S.109.) Herr **Vauquelin** stützt seine Berechnung auf den Reductionsversuch, da er aus 72 Gran Chromiumsäure 24 Gran Metall erhalten. Nicht zu gedenken, daß die Reinheit dieses Chromiummetalles verdächtig ist, (d) so ist es auch bey so schwer reducirenden Metallen nicht erlaubt, aus dem Gewichte des durch die Reduction erhaltenen Kornes, Schlüsse auf dessen Lebensstoffung zu ziehen; es muß auch, ehe man schließen kann, noch erwiesen werden, daß das entstandene Metall bey der so hohen Temperatur als zu seiner Reduction erforderlich ist, noch feuerbeständig sey; dieser Beweis aber kann nur auf die Art geführt werden, daß man aus dem Gewicht des erlangten Metalles das zur Reduction angewandte Gewicht Säure wieder hergestellet, ein Beweis der wohl nicht geführet werden wird. Die Lebensstoffung eines Metalles von zwey hundert Procent erweckt schon einiges Mißtrauen in die Richtigkeit des Schlusses; betrachtet man sie aber noch überdem mit stöchiometrischen Lehrsätzen und andern Erfahrungen, so fällt die Unmöglichkeit dieser ungeheuren Lebensstoffung nur mehr als zu sehr in die Augen. Man setze einmal mit Herrn **Vauquelin** die Lebensstoffung des Chro-

mium als Säure 200 Procent, d. h. zweymal gröſser als das Metall wiegt, so ist die aus 100 Theilen Metall entstehende Menge neutralisirbarer Kalch $\frac{300.1000}{1109} = 270,5$ (§. IV. C) Die Lebensstoffung des Chromiums als Bedingung der Möglichkeit seiner Auflösung in Säuren wäre nach dieser Angabe 170,5 auf 100 Theile Metall, und wenn, wie die beständige Lebensstoffungsgröſse der durch die Salzsäure determinirten Neutralitätsreihe der Metalle (9tes St. S. 127.) erfordert, die Lebensstoffmasse 613,7 gesetzt wird, so ist 170,5 : 100 = 613,7 : 360, d. h. 1000 Theile Salzsäurestoff neutralisirten sich nur mit 360 Theilen Chromiummetall; so unwahrscheinlich dies ist, eben so widersprechend ist es auch; denn 1000 Theile Salzsäurestoff bringen 6209 Theile Hornsilber zum Entstehen, und da 360 + 613,7 = 973,7 die Menge des Chromiumkalches wäre, so müſsten aus der Menge Salzsäure, die sich mit 973,7 Theilen dieses metallischen Kalches neutralisirt hat, 6209 Theile Hornsilber entstehen können; es entstehen des letztern aber nicht mehr als 2918 Theile, denn es ist 180,2 : 540 = 973,7 : 2918 (§. III. D, E). Eine gröſsere Menge Hornsilber, als diese Zahl enthält, würde anzeigen, daſs die Salzsäure mit dem Chromiumkalch nicht neutralisirt gewesen sey.

O) Wenn man ein Bleychromiat bloß durch Salzsäure vollkommen zerlegen will, so sind folgende zwey Umstände durchaus erforderlich: erstens, daß das Bleychromiat so fein als möglich mechanisch getheilet sey, zweytens eine sehr erhöhete Temperatur, welcher die Mischung anhaltend ausgesetzt seyn muß; nimmt man hingegen außer der Salzsäure noch den Weingeist zu Hülfe, so ist nur die feine mechanische Theilung des Bleychromiates erforderlich und eine lang anhaltende hohe Temperatur ganz überflüßig, die Zerlegung wird in kurzer Zeit vollständig bewirkt. Der Grund dieser Verschiedenheiten ist zwar (I) bereits erörtert, inzwischen ist hier die Ursache noch zu erklären, warum es bisweilen unmöglich scheinet, ein Bleychromiat durch Sieden mit Salzsäure in allen seinen Theilganzen zu zerlegen, indem der Rückstand noch öfters in das gelbliche spielet und diese Farbe sehr hartnäckig behauptet; diese Erscheinung bemerkte Hr. Gr. von *Mouſſin-Pouſchkin* zuerst. (Chem. Annalen von Crell. 1798. B. 1. S. 359 u. f.) Folgende Erklärung dünkt mir am evidentesten zu seyn: Sobald ein Bleychromiat vollkommen trocken ist, hangen seine Theilganzen mit weit stärkerer Kraft zusammen, als wenn es erst entstanden und aus der Flüßigkeit abgesondert wird. Nun mag man das trockene Bleychromiat noch so fein zerreiben, die hierdurch getrennete Theilganzen werden nie so klein ausfallen, als sie ursprünglich kurz nach ihrer Entstehung aus den Grundstoffen waren. Es hangen demnach die Theile der Theilganzen noch mit einer mecha-

nischen

nischen Kraft zusammen, und durch diese mechanische Kraft wird die chymische oder zerlegende beeinträchtiget; daß eine chymische Kraft durch eine entgegengesetzte mechanische sehr beeinträchtiget oder geschwächt, ja ganz aufgehoben werden könne, darf ich nicht erst beweisen, da zu viele Fälle als Beweise dieses Satzes vorhanden sind. Setzt man diese entgegengesetzte mechanische Kraft = M, die zerlegende Kraft, welche durch die Salzsäure hervorgebracht wird, = P, und die, welche noch durch Hinzumischung des Weingeistes entstehet, = Q, wie bereits (I) erwähnt worden, so ist P — M eigentlich die Kraft, welche wirkt, wenn bloß Salzsäure in einer gewissen Temperatur angewendet wird, Q + P — M aber diejenige, wenn noch der Weingeist hinzukommt. Durch jede dieser beiden Zerlegungsarten entstehet Hornbley, dieses bleibt entweder in der Flüßigkeit ganz aufgelöset, oder es scheidet sich ein Theil desselbigen ab; im ersten Falle ist nicht nur P, sondern auch Q kleiner, als sie im zweyten Falle seyn können, denn die Theilganzen zerlegender Stoffe sind weit mehr durch das beygemischte Wasser von einander getrennet, und die chymisch anziehenden Kräfte verhalten sich bey übrigens gleichen Umständen umgekehrt wie die Würfel der Entfernungen der auf einander wirkenden Theile; im zweyten Falle aber wird das noch unzerlegte Bleychromiat von entstandenem Hornbley umgeben, und die Theilganzen des letztern von denen des erstern ebenfalls durch eine mechanische Kraft angezogen, folglich die Kraft M vergrößert, während die

Kräfte P und Q, da ihre Massen schon größtentheils neutral worden und sich der Lage des erstern Falles nähern, beträchtlich kleiner worden sind: auf diese Art kann M größer als P, und folglich der Unterschied zwischen P und M, auf welchem die Zerlegung beruhet, negativ werden, wodurch die Zerlegung durch bloße Salzsäure an dem übrig gebliebenen kleinern Theile Bleychromiat unmöglich werden kann, und nicht eher möglich wird, bis das Hinderniß auf irgend eine Art gehoben ist. Wird hingegen Weingeist hinzugemischt, so ist noch die Kraft Q vorhanden, und da muß M erst sehr groß, nehmlich größer als P + Q werden, ehe die Zerlegung gehindert werden soll.

P) Da die reine Chromiumsäure sehr leicht im Wasser auflösbar ist (E und F), so kann sie aus einer neutralen Verbindung nicht anders abgeschieden werden, als durch einen Grundstoff, der mit demjenigen, welcher mit der Chromiumsäure die Neutralität behauptet, einen im Wasser unauflösbaren Körper darstellet; da aber jedennoch fast jede fein zertheilte Chromiumsaure neutrale Verbindung durch andre Säuren, sogar durch Essigsäure auf nassem Wege zerlegt wird (wie ich zu bemerken Gelegenheit gehabt), so wird jedes eine gelbe Farbe besitzende neutrale chromiumsaure Salz höher von Farbe, sobald dessen andrer Grundstoff mit der hinzugemischten Säure keine im Wasser unauflösbare neutrale Verbindung darstellet: dies ist der Grund der Erscheinung §. III. L, denn daselbst war das Kali anfangs nicht mit Chromiumsäure gesättiget, folglich

konnte

konnte auch in diesem Zustande noch nicht die gelbe Farbe in dem Grade vorhanden seyn, welcher ein Kennzeichen eines neutralen chromiumsauren Kali ist. Als das noch freye Kali mit Essig neutralisirt wurde, war das vollkommen neutrale Kalichromiat vermögend, seine ursprüngliche Farbe zu zeigen und selbige der ganzen Mischung mitzutheilen. Bey mehrerem Zusatz von Essig wurde Chromiatsäure frey; da nun die Farbe der letztern ungleich, ja viele mal stärker, als die der aus ihr entstandenen gelb gefärbten neutralen Verbindungen ist (D und F), so mußte durch Zumischung noch mehreren Essigs die gelbe Farbe ansehnlich verstärkt werden.

Q) Die mit chromiumsauren neutralen Salzen in andern Auflösungen bewirkten Niederschläge können, wie (N, a) bereits gezeigt worden, in Ansehung der Auflösbarkeit im Wasser sehr verschieden ausfallen, wenn die durch das neutrale chromiumsaure Salz zu zerlegende Flüßigkeit einen Säureüberschuß besitzet. Es war damals zu weitläuftig, den Fall zu betrachten, wenn zwar die zu zerlegende Flüßigkeit, aber nicht das chromiumsaure Salz neutral ist. Die Erscheinung, welche Herr Graf von *Moussin-Pouschkin* (Crellische Annalen von 1798. B. 1, S. 365.) wahrnahm, da ein aus Silbersalpeter entstandenes Silberchromiat, statt mit carmin- oder blutrother Farbe zu erscheinen, nur mit hochziegelrother Farbe erschien und einen sehr lockern Niederschlag bildete, welcher durch das Sonnenlicht graubraun wurde, diese Erscheinung, sage ich, veranlasset mich, vorerwähnten Fall etwas näher zu

erörtern. Wenn das chromiumsaure Salz, das zur Zerlegung eines andern neutralen Salzes angewendet wird, nicht neutral ist, so tritt, daferne die Chromiumsäure die Oberhand hat, der (N, a) erwähnte Fall ein; hat hingegen der andre Grundstoff die Oberhand, so wird zwar jenes neutrale Salz durch das chromiumsaure Salz ganz zerlegt, zugleich geschiehet diese Zerlegung aber auch durch den Theil des andern Grundstoffs, der mit der Chromiumsäure nicht gesättiget war; wennal so in diesem Falle ein Niederschlag entstehet, so ist solcher aus zwey verschiedenen Niederschlägen zusammengemischt. Dies war nun der Fall bey der oben erwähnten vom Herrn Grafen von *Mouſſin Pouſchkin* bemerkten Erscheinung, nehmlich eine von sechzehn Versuchen, das natürliche Bleychromiat durch luftleeres Kali zu zerlegen, gewonnene gelbe Flüßigkeit wurde mit salpetersaurer Silberauflösung vermischt; aus der genauen Beschreibung der übrigen Erscheinungen, welche die gelbe Flüßigkeit zeigte, erhellet sehr deutlich, daß sie eine wässerige Auflösung von chromiumsauren Alkali, freyen Alkali und etwas Bleykalch war, der vermittelst des freyen Alkali den Zustand der Auflösung behauptete. Durch Mischung mit der salpetersauren Silberauflösung wurde demnach nicht nur ein vollkommen neutrales Silberchromiat von blutrother, sondern auch ein bloßer Silberkalch von fast weisser Farbe gefället; da nun letzterer sehr locker ist, so war auch die Mischung der Niederschläge weit lockerer, als bey einem reinen Silberchromiat, und die blutrothe Farbe des

letztern

letztern wurde durch die fast weisse Farbe des Silberkalches zu einer hochziegelrothen umgeändert: da aber der Silberkalch durch das Licht gebrennstoffet oder entlebensstoffet wird, und hiebey seine weisse Farbe mit der mehr oder weniger schwarzgrauen verwechselt, so ist leicht einzusehen, wie jener hochziegelrothe Niederschlag durch Einwirkung des Sonnenlichtes in einen graubraunen umgeändert worden; denn blutroth mit schwarzgrau gemischt, stellet mehr oder weniger graubraun dar.

Anmerkung. Ehe ich diese vorläufige Betrachtung über das Chromium schließe (welcher, wenn ich wieder so glücklich wäre, eine Menge natürliches Bleychromiat zu erlangen, vielleicht mehrere folgen dürften), finde ich noch nöthig, den Ausdruck Salpeternaphta (§. III. D) zu rechtfertigen. Der Geruch, welcher durch diesen Versuch bewirkt wurde, war wirklich ein Salpeternaphtengeruch, ohnerachtet hier nicht eine Spuhr Salpetersäure vorhanden war. Vollkommene Salzsäure mit Weingeist destillirt erzeugt eben diesen Geruch, und solcher entstehet auch, wenn Vitriolsäure mit Weingeist vermischt über vollkommenen Braunsteinkalch destillirt wird; es ist demnach höchst wahrscheinlich, daß die reine Naphta eigentlich durch eine bloße Auflösung zwischen Lebensstoff nnd einem Theile der Substrate des Weingeistes vermittelst einer doppelten oder wohl gar noch mehrfachen Verwandtschaft zu Stande komme; daß reine Naphta an sich identisch, und daß das, was wir Vitriol-, Essignaphta (auch Salznaphta durch libavischen Geist) u. dergl.

nennen, nur Modificationen der reinen Naphta durch zum Theil zerlegte Säuren sind.

Ueber das Wasserbley oder Molybdän.

Darstellung reiner Wasserbleysäure (Acidum Molybdaenae) oder des reinen Wasserbley-kalches.

§. VII.

A) Eine beträchtliche Menge von anhangendem Quarz abgesondertes reines Wasserbley wurde fein zerrieben, mit mäßig starker Salpetersäure übergossen und dem Grade des Siedens ausgesetzt; nachdem keine rothe Dämpfe mehr wahrgenommen werden konnten, ward die Flüßigkeit abgegossen und der Rückstand auf vorige Art behandelt; diese Arbeit so lange fortgesetzt, bis die Salpetersäure nichts mehr aufzulösen vermochte, lieferte etwas zurückbleibenden Quarz; die abgegossenen Flüßigkeiten theilten einem damit benetzten Papier eine blaßbläuliche Farbe mit, die aber nach und nach ins dunkelblaue überging.

B) Die ganze erlangte Flüßigkeit, welche das salpetersaure Molybdän enthielt, wurde in einer porcellanenen Schale abgedampfet und beynahe bis zur Trockene eingedickt, wodurch zuletzt viel Salpetersäure entwich; die Masse zog die Feuchtigkeit der Luft sehr begierig an, sie war von perlblauer Farbe und färbte sich von Metallen sehr leicht dunkelblau. Sie wurde nochmals so

stark als möglich erhitzt, um das Eintrocknen zu befördern, sodann aber in einen Schmelztiegel geschüttet und wohl bedeckt dem Glühfeuer ausgesetzt. In den erstern kurzen Zeiträumen des Glühens war noch die Entweichung der Salpetersäure zu bemerken, nachher wurden die Dämpfe dichter und der in Dampf verwandelten Vitriolsäure ähnlich, zuletzt war die Verflüchtigung der Wasserbleysäure sehr deutlich wahrzunehmen, denn die Tiegelzange wurde mit einem feinen weissen Staube gleichsam belegt, wenn man sie in den Dampf hielt; zugleich war das Schwinden der Masse im Tiegel unverkennbar, weshalb selbige aus dem Feuer genommen und zum baldigen Erkalten befördert werden mußte.

C) Nach Erkaltung des Tiegels zeigte sich in demselbigen eine weisse, sehr wenig ins bläuliche spielende, halbgeflossene lockere Masse von etwas chrystallinischem Ansehen, welche die Feuchtigkeit der Luft nicht mehr an sich zog und sich sehr schwer im Wasser auflösete; diese Masse, welche zerrieben ein ziemlich leichtes Pulver darstellete, wurde in einem gut verwahrten Glase zu fernern Versuchen aufgehoben.

Wasserbleysaure oder molybdänsaure Bittererde, Neutralitätsverhältniß in derselbigen, nebst der allgemeinen Bestimmung der Neutralitätsverhältnisse zwischen der Wasserbleysäure so wohl mit Alkalien als Metallen.

§. VIII.

A) Dreyhundert Theile geglüheter *) Wasserbleysäure (§. VIII. und 1. St. §. 75. u. f.) wurden mit etwan

*) Das Glühen der Wasserbleysäure wurde darum veranstaltet, um alle Spuhr der Salpetersäure und etwaniger Vitriolsäure ganz zu entfernen. Ich pflege jetzt das so rein als möglich von anhangender Bergart abgesonderte Wasserbley fein zu zerreiben, es in Salpetersäure ganz aufzulösen, die Auflösung nachdem sie sich durch Ruhe abgeklärt hat, abzudampfen, einzudicken, alsdenn in einem Schmelztiegel nach und nach bis zum starken fast weisglühen zu erhitzen, und in dieser Hitze etwas stehen zu lassen ohne mich durch den wirklichen Verlust hindern zu lassen; welcher durch die in diesem Hitzgrade sich ereignende Verflüchtigung der Wasser-Bleysäure entsteht. Durch dieses Verfahren erlange ich eine fast perlfarbene halb geflossene leicht zerreibliche Masse in christallinischer Form, welche als ganz reine Wasserbleysäure ihre Farbe in Berührung mit brennbaren Sachen nicht ändert, auch die Feuchtigkeit der Luft nie an sich ziehet. Das Feuchtwerden der Wasserbleysäure kommt jederzeit von noch anhangender Salpetersäure oder auch Schwefelsäure her, welche letztere aus dem im natürlichen Wasserbley mehr oder weniger enthaltenen Schwefel entstehet.

etwan dreymal so viel Wasser vermischt, erhitzt, und mit kohlensaurer Bittererde welche 0,42 Erdenmasse enthielt, nicht ganz gesättiget, von letzterer waren 159 Theile verbraucht; die Bittererde neutralisirte sich mit noch ziemlich lebhaftem Aufbrausen. Nachdem die Flüssigkeit eine Zeitlang in Ruhe gestanden hatte, zeigte sich die zur Neutralität der Bittererde überflüßg gewesene Wasserbleysäure als ein Bodensatz, welcher zu wiederholtenmalen mit wenigem Wasser ausgesüßet, getrocknet, und bis beynahe zum Glühen erhitzt, 57 Theile wog. Die klare Flüssigkeit lieferte ein christallisirbares die Feuchtigkeit der Luft nicht anziehendes im Wasser aber sehr leicht auflösbares Salz, welches getrocknet 351 Theile wog, von weisser etwas ins gelbliche spielender Farbe und vollkommen neutral war.

B) Da zur Sättigung der 159 Theile Bittererde eigentlich nur 300 — 57 oder 243 Theile Wasserbleysäure erforderlich gewesen, und in ersterer 0,42.159 oder 66,78 Theile Erde enthalten sind, so ist das Neutralitätsverhältniß zwischen Wasserbleysäure und Bittererde 243 : 66,78 = 1000 : 274,8 d. h. 1000 Theile Wasserbleysäure behaupten mit 274,8 Theilen Bitter-Erde die Neutralität.

C) Die Erfahrung lehret, daß wenn irgend ein wasserbleysaures Neutralsalz durch ein andres neutrales (metallisches oder unmetallisches) Salz zerlegt wird, die Neutralität in den neu entstandenen Verbindungen ebenfalls statt findet; auf diese Art entstehen alle Niederschläge derer (St. 2. §. 16. u. f.) Erwähnung

 geschehen.

geschehen. Nun ist im 8ten St. Lehrs. 2. S. 86. u. f. bewiesen worden, daß unter vorerwähnten Umständen die beiden Säuremassen nehmlich die jedes neutralen Salzes als determinirt betrachtet, ein unveränderliches quantitatives Verhältniß gegen einander behaupten, man mag sie nun durch das Metall oder durch das Alkali als determinirt annehmen. Allein eben diese Unveränderlichkeit des quantitativen Verhältnisses findet auch zwischen dem Alkali und dem Metalle in Hinsicht beider determinirenden Säuren statt (8tes Stück S. 88. Zusatz) Da nun bey unveränderter Neutralität in der Zerlegung durch die doppelte Verwandschaft, alles das stattfindet, was in Betreff der quantitativen Verhältnisse 4tes Stück S. 66. u. f. erwiesen worden; so ergiebt sich

a) daß das quantitative Verhältniß zwischen der Wasserbleysäure und den übrigen Säuren, wenn sie mit gleich großer Menge Alkali oder Metall die Neutralität behaupten, unveränderlich ist, man mag nun dieses oder jenes alkalische oder metallische Element mit der Wasserbleysäure in Neutralität denken.

b) Daß das quantitative Verhältniß zwischen den verschiedenen Alkalien und Metallen, wenn sie mit gleich großer Menge Wasserbleysäure in Neutralität sind, eben dasselbige sey als wenn sie mit gleich großer Menge irgend einer andern Säure die Neutralität behaupten.

c) Daß

c) Daß folglich, um sämtliche Neutralitätsverhältnisse der Wasserbleysäure gegen Alkalien und Metalle zu bestimmen, ein einzelnes hinreichend ist, in so fern die quantitativen Verhältnisse der Alkalien und Metalle gegen eine oder mehrere andre Säuren bereits bekannt sind. Wenn z. B. 1000 Theile Wasserbleysäure mit 274,8 Theilen Bittererdenmasse die Neutralität behaupten und eine neutrale Verbindung zwischen der Wasserbleysäure und dem Silber statt findet, so können sich 1000 Theile der erstern mit nicht mehr noch weniger als $\frac{3289.274.8}{614,6} = 1470,6$ Theilen metallischem Silber in Neutralität begeben (4tes St. S. 101 No. 5 die dritte Zahlenreihe das zweyte Glied, verglichen mit 9tes St. S. 126. No. 1. die erste Zahlenreihe das Glied a + 38b). Auf diese Art kann man vermittelst der bereits bekannten Neutralitätsverhältnisse der Alkalien und Metalle gegen die bisher betrachteten Säuren auch alle quantitativen Verhältnisse der erstern gegen die Wasserbleysäure bestimmen, welche künftig nebst den übrigen in einer Tabelle dargestellet werden sollen.

Neutrali-

Neutralitätsverhältniß zwischen Wasserbley- oder Molybdänkalch und Salzsäure, ingleichen specifische Lebensstoffung des Wasser-Bleysubstrates.

§. IX.

A) Das was wir Molybdänsäure nennen legitimirt sich nicht nur als Säure durch seine Neutralisirung mit Alkalien, sondern es behauptet zugleich den Charakter eines solchen metallischen Kalches der sich mit Säuren neutralisiren kann. Dieser Molybdänkalch löset sich in Säuren, besonders wenn sie concentrirt sind, häufig auf (wobey keine Zerlegung weder des Molybdänkalches noch seines Auflösungsmittels noch auch des Wassers statt findet) und wird daraus nicht einmal vermittelst der Vermischung mit Wasser gefüllet, sondern es sind schlechterdings Alkalien nöthig, wenn der Molybdänkalch seine Verbindung mit den Säuren aufheben soll: Wendet man zur Fällung des Molybdänkalches mehr Alkali an als nöthig ist, so neutralisirt sich ersterer mit dem Ueberfluß des letztern. Es giebt demnach auch ein Neutralitätsverhältniß zwischen Molybdän und Säuren, und da das Molybdän unter das Metallengeschlecht gehört, so kann man mit Recht auch ein Lebensstoffungsverhältniß von ihm prädiciren. Die Ausforschung dieser beyden Verhältnisse wird der Gegenstand der gegenwärtigen Betrachtung seyn.

B) 702 Theile reiner Molybdänsäure, die wir in diesem Paragraph Molybdänkalch nennen, wurden ohngefähr mit eben so viel farbenloser Salzsäure in einer kleinen sich in einen langen engen Hals endigenden Phiole dem Grade des Siedens ausgesetzt; noch ehe die Erwärmung anfing, zeigte sich schon der Anfang der Auflösung, welche ohne Schwierigkeit von statten ging. Die Flüssigkeit in der Phiole hatte eine dunkle braungelbe Farbe angenommen, die gegen das Ende der Arbeit immer stärker ward. Die Dünste welche während der Auflösung emporstiegen, waren Wassertheile mit sehr weniger Salzsäure in Verbindung. Als aber die Auflösung etwas dicklich zu werden anfing, zeigten sich auf der Oberfläche derselben Dünste, welche vermuthen ließen, die Salzsäure fange an in Gesellschaft des Molybdäns sich zu verflüchtigen; die Phiole ward demnach alsbald aus dem Sandbade genommen und abgekühlt. In der braungelben Auflösung war ein kleiner Bodensatz, der aus reinem Molybdänkalch bestand; als die sich aufgehellet habende Flüssigkeit abgegossen, der rückständige Molybdänkalch zu hinreichenden mahlen mit sehr wenigem Wasser ausgesüßet und die Flüssigkeiten der Aussüßung welche grünlich aussahen, zu der zuerst abgegossenen braungelben Auflösung gemischt wurden, wechselte die braungelbe Farbe sehr schnell mit einer dunkelgrünen ab, die durch Zumischung mehreren Wassers zwar schwächer wurde aber nicht verschwand. Der rückständige Molybdänkalch zeigte noch seine eigenthümliche Farbe, er wog scharf

getrocknet

getrocknet 142 Theile, und wurde zu fernern Versuchen aufbewahrt.

C) Im vorigem Versuch hatte sich die Salzsäure mit dem Molybdänkalch vollkommen neutralisirt, denn wenn man einer dergleichen salzsäuren Auflösung des Molybdäns nur die geringste Portion aufgelöseten Kali beymischet, so sondert sich auch alsbald etwas Molybdänkalch in perlfarbenen Flocken ab. Die ganze (A) gewonnene vollkommen klare grüne Flüssigkeit, welche das neutrale salzsaure Molybdän enthielt, wurde mit einer neutralen Auflösung des Silbers in Salpetersäure gemischt, wodurch eine große Menge weisser Niederschlag entstand; als sich durch mehreres Hinzumischen der Silberauflösung keine Trübung mehr zeigte, ward noch etwas der letztern überflüßig hinzugesetzt, um von der geschehenen Zerlegung ganz versichert seyn zu können. Die ganze Mischung in einer porcellanenen Schaale bis zur Trockene abgedunstet, (wodurch ein Geruch der Salpetersäure entstand) mit Wasser zu wiederholtenmahlen ausgelauget und sodann wieder getrocknet, gab eine weisse erdförmige lockere Masse die in das gelbliche spielete und an der Luft ihre Farbe nicht veränderte: in den Ausfüßungswassern war inzwischen nichts als ein neutraler Silbersalpeter enthalten.

D) Der durch Zerlegung des salzsauren Molybdäns gewonnene gelblich weisse Körper wog getrocknet 2040 Theile; die Hälfte desselben wurde in einem bedeckten Gefäße bis zum Glühen erhitzt, wodurch sie etwas in

Fluß kam, und nach dem Erkalten ein Gewebe von paralellepipidalischen glänzenden gelblich weissen Chrystallen zeigte, die Masse hatte 46 Theile an Gewicht verlohren, so daß wenn jene 2040 Theile dieser Behandlung unterworfen worden wären, selbige bis auf 1948 Theile geschwunden seyn würden.

E) Die andere Hälfte jenes ungeglüheten Körpers nehmlich 1020 Theile wurden mit gebrandtem Borax und Natron (miniralischem Alkali) genau gemischt und in einen Schmelztiegel getragen in welchem sich eine große Menge Borax bereits in glühendem Flusse befand, hierauf noch eine Mischung von gebranntem Borax und Natron geworfen, und alles bey heftigem Feuer in einen ruhigen Fluß gebracht. Nach Erkaltung und Zerbrechung des Tiegels befand sich ein einzelnes Stück reines Silber auf dem Boden des Tiegels und an den übrigen Orten des Tiegels war nicht die mindeste Spuhr von Silberkörnern zu bemerken. Das Silberkorn wog 578 Theile, so daß der ganze durch Zerlegung des salzsauren Molybdäns erlangte Körper 1156 Theile Silber gegeben haben würde. Das Gefäß worinnen die eine Hälfte des erwähnten Körpers geglühet worden war, wurde, ohne erst den Gehalt desselben abzusondern, zu Pulver gestoßen und auf vorhin beschriebene Art die Reduction des Silbers vorgenommen, es lieferte einige Theile weniger als voriger Versuch an reinem Silber; welches darinnen seinen hinreichenden Grund hat, daß während des Stampfens einige Theile der Mischung verschleudert wurden.

F) Die

F) Die hier angezeigte Reductiosmethode des Hornsilbers ist nicht nur sehr einfach sondern auch ganz sicher, und man erlangt das Silber ohne irgend einen Abgang wieder, wenn man nur den Borax nicht spahret; die Mischung blähet sich während des Schmelzens auch nur sehr wenig auf, und die Schlacke wird so dünnflüßig, daß auch das kleinste Silberkörnchen darinnen schnell zu Boden sinkt. Bey Arbeiten, wo man sich einen kleinen Silberverlust gefallen lassen kann, ist diese Methode wegen des hohen Preises des Boraxes zu kostbar; hier aber kam es darauf an, das Silber ohne Verlust wieder zu gewinnen.

G) Wenn man bedenkt, daß (man vergleiche die Reihen 9tes St. S. 126 und 127.) aus 4595 Theilen metallischem Silber eigentlich nur 6209 Theile Hornsilber, oder aus drey Theilen des erstern nur etwas sehr weniges mehr als 4 Theile des letztern entstehen können, so siehet man ohne weitere Erläuterung ein, daß jene 1948 Theile wasserfreyen Körpers, welcher aus der Zerlegung des neutralen salzsauren Wasserbleyes durch den Silbersalpeter gewonnen worden, nicht aus bloßem Hornsilber bestehen können; denn 1150 Theile darinnen enthaltenes metallisches Silber können nicht mehr als höchstens 1554 Theile Hornsilber liefern; die gelbliche Farbe ließ überdem schon vermuthen, daß außer dem Hornsilber noch eine andre Verbindung entstanden und mit dem Hornsilber in Gesellschaft niedergefallen seyn müsse. Erwägt man aber ferner, daß, während das neutrale salzsaure Molybdän

durch

durch den neutralen Silbersalpeter zerlegt worden, freye Salpetersäure entstanden (welche durch das Abdampfen hinwegging), folglich die Neutralität aufgehört, und daß nach der Eintrocknung die Aussüßungswasser nichts als reinen neutralen Silbersalpeter enthielten, so folgt ganz unwidersprechlich, daß, während die Salzsäure das Hornsilber gebildet, der von der Salzsäure verlassene Molybdänkalch gegen das übrige mit Salpetersäure sich noch in Neutralität befunden habende Silber als eine Säure gewirkt, die größere Verwandtschaft als die Salpetersäure gegen das Silber besitzt; daß sie sich folglich selbst mit Silber neutralisirt habe, und gleich dem Hornsilber als ein im Wasser und nach gewissem Verhältniß auch in Salpetersäure unauflösbarer Körper zu Boden gesunken sey, und daß demnach ein Theil freye Salpetersäure entstehen müssen.

H) Man muß inzwischen hieraus nicht den Schluß ziehen wollen, daß das molybdänsaure Silber schlechterdings in Salpetersäure unauflöslich sey; es ist allerdings darinnen auflöslich, aber es gehört eine bestimmte Menge der letztern hinzu, und diese Menge läßt sich aufs genaueste berechnen. Molybdänkalch ist so wie das Silber in Salpetersäure auflösbar, und letztere neutralisirt sich mit dem Molybdänkalch eben so wie die Salzsäure; gießet man nun auf das molybdänsaure Silber so viel Salpetersäure, als hinreichend ist, sowohl das Silber als den mit ihm in Neutralität befindlichen Molybdänkalch aufzulösen, so erfolgt die

klare Auflösung ohne sonderliche Mühe; ist aber, wie C und G der Fall eintritt, nur so viel Salpetersäure vorhanden, daß bloß das Silber sich damit neutralisiren könnte, so bleibt letzteres mit der Molybdänsäure wegen näherer Verwandtschaft verbunden; es kann weder Zerlegung noch Auflösung erfolgen, und die Salpetersäure muß unwirksam bleiben. Dieser besondere Verwandtschaftsfall ist also bloß durch die chymische Größenlehre oder Stöchyometrie erklärbar, und kann aus dem bloßen Phänomen nicht erläutert werden.

I) Offenbar befindet sich in diesem Versuche das Molybdän in einem und eben demselben Grade der Lebensstoffung, es mag nun mit Salzsäure (als Kalch) oder als Säure betrachtet mit Silber in Neutralität seyn; denn bey der Auflösung des Molybdänkalches in Salzsäure (Б) ist an kein Freywerden des Lebensstoffes zu gedenken, weil daselbst auch nicht eine Spur von dephlogistisirter (vollkommener) Salzsäure zu bemerken ist. Dies veranlasset uns zu folgender **Aufgabe:**

Aus der in dem Versuch (B, D und G) gegebenen Summe des neutralen molybdänsauren Silbers und Hornsilbers, die ich S nennen will, der Menge der darin enthaltenen Molybdänsäure m, der specifischen Lebensstoffung des Silbers, die p heissen mag, dem Neutralitätsverhältniß des Silbers zur Salzsäure 1 : q und dem des Silbers zur Molybdänsäure 1 : w, die Masse des in S enthaltenen metallischen Silbers x und folglich auch das Neutralitätsverhältniß zwischen

schen Salzsäure und Molybdänkalch und die specifische Lebensstoffung des Molybdäns zu finden.

Auflösung. Es ist offenbar, daß hier $x(p+1) + m + \left(x - \frac{m}{w}\right)q = S$ seyn müsse, denn S besteht aus gelebensstoffetem Silber, der Molybdänsäure und der Salzsäure; nun ist $x(p+1)$ das erstere, und m die Molybdänsäure, $\frac{m}{w}$ aber das mit letzterer sich in Neutralität befindende Silber, welches von x abgezogen, und der Rest mit q multiplicirt, $\left(x - \frac{m}{w}\right)q$ oder die mit dem Silber sich neutralisirt habende Salzsäure giebt: multiplicirt man die Gleichung mit w, so wird $x(p+1)w + mw + xqw - mq = Sw$ und $x(p+1)w + xqw = Sw - mw + mq$, folglich $x = \frac{Sw - m(w-q)}{w(1+p+q)}$

Nun ist $S = 1948$ (Siehe D)

$m = 702 - 142 = 560$ (Siehe B)

$1 : p = 1000 : 133,5 = 1 : 0,1335$ oder $p = 0,1335$
(S. 9tes St. S. 109.)

$1 : q = 4595,4 : 1000 = 1 : 0,2176$ oder $q = 0,2176$
(S. 9tes St. S. 126.)

$1 : w = 1470,6 : 1000 = 1 : 0,6800$ oder $w = 0,6800$
(S. §. VIII. C, b, c)

Setzet man in voriger Gleichung statt der Buchstaben ihre Zahlenwerthe, so wird

$$x = \frac{1948.0{,}6800 - 560(0{,}6800 - 0{,}2176)}{0{,}6800(1 + 0{,}1335 + 0{,}2176)} =$$

$$\frac{1948.0{,}6800 - 560{,}0{,}4624}{0.6800.1{,}3511} =$$

$$\frac{1324{,}6400 - 258{,}9440}{0{,}91874800} = \frac{1065{,}6960}{0{,}91874800} =$$

$$\frac{1065696000}{918748} = 1160.$$

Die Gleichung giebt also 1160 Theile metallisches Silber an, die in der Mischung S, die aus Hornsilber und wasserbleysauren Silber bestund, befindlich seyn sollen, durch die Reduction (E) wurden nur 1156 Theile erhalten; dieser Unterschied, der wahrscheinlich auf einem geringen Verlust beruhet, ist so unbedeutend, daß er gar nicht in Betracht gezogen werden kann, denn er beträgt nur ein Drittheil eines Procentes.

Nun ist $\left(x - \frac{m}{w}\right)q = \left(1160 - \frac{560}{0{,}6800}\right)0{,}2176$

$= (1160 - 823{,}5)0{,}2176 = 336{,}5.0{,}2176 =$ 73,2224 oder die im Hornsilber befindlich, folglich auch mit dem Molybdänkalch in Neutralität gewesene Salzsäure; es ist demnach 73,2224:560 = 732224:5600000 = 1000:7648, d. h. 1000 Theile Salzsäure würden mit 7648 Theilen Molybdänkalch die Neutralität behaupten.

K) Man kann von der Zahl 73,2224 sehr füglich die unbedeutenden kleinen Brüche weglassen und das Neutralitätsverhältniß 73:560 setzen; denn die Menge des metallischen Silbers ist doch auf jeden Fall zwischen

den Zahlen 1160 und 1156 enthalten, und die Menge der Salzsäure ist durch das Silber bestimmt; überdem sind solche kleine Abweichungen auch bey den genauesten Versuchen unvermeidlich. Setzt man nun 73 : 560, so ist 73 : 560 = 1000 : 7671. Nun ist 9tes St. S. 127. in der durch die Salzsäure determinirten Reihe metallischer Kalche a + 64b = 1599,1 + 64.95 = 7679,1. Da nun der Unterschied zwischen 7671 und 7679,1 im Ganzen ebenfalls für nichts zu achten ist, so behaupten, der quantitativen Ordnung zufolge, 1000 Theile Salzsäuremasse mit 7679 Theilen Molybdänkalch die Neutralität, und das Molybdän besetzt das Glied a + 64b in der Neutralitätsreihe metallischer Elemente.

L) Die absolute Lebensstoffsmenge ist in jeder Neutralitätsreihe der Metalle allezeit eine unveränderliche Größe (8tes St. S. 88. Lehrs. 3. und 9tes St. S. 27. die Buchstabenreihe). In der durch die Salzsäure determinirten Metallenreihe ist u = 613,7, d. h. jede darinnen vorkommende Quantität eines metallischen Kalches enthält 613,7 Theile Lebensstoff: da nun die Masse des Molybdänkalches 7679 ist, so beträgt ihr Substrat 7679,1 — 613,7 = 7065,4 und es ist 7065,4 : 613,7 = 1000 : 86,9, d. h. 1000 Theile Molybdänmetall bedürfen nur 86,9 Theile Lebensstoff, um als Kalch zu erscheinen, der zugleich den Charakter einer Säure besitzt; die Größe 86,9 oder die specifische Lebensstoffung des Molybdäns ergiebt sich übrigens auch, wenn man in der Reihe (9tes St. S. 109.)

das Glied $\frac{Au}{a + 64b}$ in Zahlen setzt, wie daselbst gelehrt worden.

M) Es ist auffallend, daß die sp. Lebensstoffung des Molybdäns so geringe ist, da es noch überdem den Charakter einer Säure zeigt, und man bisher zu glauben sich gewöhnet, daß wirkliche Säuren mehr Lebensstoff enthalten, als Körper, die nicht sauer sind; inzwischen lehrt der Wasserschwefel oder sogenannte Wasserstoff schon, daß dieser Glaube ohne Grund ist. Die Quantität des Lebensstoffes kann zwar bey einerley Substrat ein Grund der mehr oder weniger sauren Beschaffenheit seyn, allein dies gilt nicht in Vergleichung mit verschiedenen Substraten; bey verschiedenen Substraten beruhet der entstandene mehrere oder mindere saure Charakter auf der verschiedenen Beschaffenheit der erstern.

N) Um sich von der geringen Menge Lebensstoff, die das metallische Molybdän zu seiner Verbrennung oder Verkalchung bedarf, durch einen Versuch sehr anschauend zu überzeugen, schüttele man eine genau abgewogene Menge wasserfreyer reiner Molybdänsäure mit etwas Baumöl oder Leinöl in einer kleinen Phiole zu einem Brey, setze die Phiole in Sand und bringe sie durch stufenweise verstärktes Feuer zum Glühen (die Mündung der Phiole muß während des Versuches nur leicht bedeckt seyn, um den Dämpfen nicht den Ausgang ganz zu verschließen). Nach Erkaltung und Zerbrechung der Phiole findet man eine sich in einem Klum-

pen

pen zusammen begeben habende leicht zerreibliche schwarze Masse, welche hin und her einen metallisch glänzenden Punkt zeigt, am Gewicht aber nur äußerst wenig von dem Gewicht des zum Versuche angewandten Molybdänkalches abweicht. Versucht man diese Masse in gemeiner Salzsäure, die den Molybdänkalch so begierig in sich nimmt, aufzulösen, so gehet solches selbst durch heftiges Sieden äußerst schwer von statten, und die Salzsäure giebt hiebey einen Geruch von sich, als wenn sich etwas Wasserschwefelgas, sogenanntes Wasserstoffgas, entwickelt; füget man aber der Salzsäure nur etwas Salpetersäure bey, so erfolgt gleich zu Anfange ein heftiger Angriff, die Auflösung gehet ohne Schwierigkeit von statten, und die Masse wird bis auf etwas rückständigen Kohlenstoff sehr leicht aufgelöset. Wenn man nun auch die Quantität dieser aus dem Oel entstandenen und bey der nach der Entlebensstoffung des Molybdänkalches überflüßig gewesenen Kohle weit über Gebühr in Rechnung bringen wollte, so würde man doch nicht zehn Procent Lebensstoff in dem Molybdänkalch deduciren können; es hat demnach das Molybdän nach dem Queckfilber die geringste Lebensstoffung unter denjenigen Metallen, deren spec. Lebensstoffung bekannt ist.

Ueber das Titan.

Darstellung des reinen Titankalches aus dem Menakanit.

§. X.

A) Eine Menge (beynahe fünf Unzen) Menakanit *) wurde in einem eisernen Mörsel fein zerstoßen, durch ein sehr zartes Sieb geschlagen, der Rückstand im Siebe aufs neue eben so behandelt, und dieses Verfahren so oft fortgesetzt, bis das Mineral in ein sehr feines Staubpulver zertheilet erschien. Dieses Pulver wurde mit fünffacher Menge luftleeren Kali und eben so viel Wasser in einem porcellanenen Napfe zusammen gerieben, der Hitze eines Sandbades ausgesetzt und das Wasser verdampft: sobald die Mischung brey-

*) Der Menakanit ist ein aus grauschwarzen vom Magnet angezogen werdenden kleinen Körnern bestehendes Fossil, welches seinen Namen von dem Fundort, nehmlich dem Kirchspiel Menakan in Cornwall, erhalten hat. Die erste Nachricht von diesem besondern Mineral lieferte Herr William Gregor, ein dortiger Geistlicher. Herr Klaproth unternahm die Analyse und fand, daß es nebst Eisen, etwas Kieselerde und einer Braunsteinspuhr, eben denselbigen besondern metallischen Grundstoff enthielt, welcher den Hauptbestandtheil des hungarischen rothen Schörl und noch einiger andern Fossilien enthält. (S. Mart. Heinr. Klaproth Beyträge zur chemischn Kenntniß der Mineralkörper, 1r Bd. S. 233 — 252 und 2r Bd. S. 222 — 238.)

breyartig zu werden anfing, ward sie zu wiederholten malen umgerühret, endlich zur Trockene gebracht, in einen reinen Schmelztiegel geschüttet und einem stufenweise bis zum Glühen und Ruhigfließen des Gemisches verstärkten Feuer ausgesetzt. Nachdem der Gehalt des Tiegels in einen mit etwas Unschlitt bestrichenen Inguß gegossen, erstarret und abgekühlet war, erschien er mit grünlich brauner Farbe; er lösete sich zum Theil in Wasser auf; es senkte sich in der nach und nach klar werdenden Flüßigkeit ein ziemlich dunkelbraunes lockeres Pulver zu Boden, welches hinreichend ausgesüßet, aber nicht getrocknet wurde: die Aussüßungswasser enthielten das zum Versuch gebrauchte luftleere Kali nebst noch einer kleinen Quantität Kieselerde.

B) Der braune Niederschlag lösete sich ganz in Salzsäure auf; die Auflösung trübte sich durch das Abdampfen, es schied sich eine große Menge eines weissen erdförmigen Körpers ab; nach dem beynahe bis zur Trockene fortgesetzten Abdampfen zeigte die Mischung eine braungelbe Farbe; der färbende Körper, welcher sich in den Versuchen als salzsaures Eisen bewieß, ließ sich inzwischen größtentheils durch Wasser absondern, der Rückstand entfärbte sich durch Auslaugung sehr schnell und erschien nur noch mit blaßbräunlichgelber Farbe; durch wiederholtes anhaltendes Sieden mit concentrirter Salzsäure und hinreichender Auslaugung mit Wasser wurde er endlich weis, und behielt auch diese Farbe, nachdem er getrocknet war.

C) Der erhaltene weisse Körper, der sich in Säuren sehr schwer auflöslich zeigte, ward der vorhin (A) angezeigten Verfahrungsart nochmals unterworfen; die erkaltete Masse erschien beynahe perlfarben, lösete sich zum Theil ohne Schwierigkeit in Wasser auf, und ließ während dieser Erscheinung einen weissen sehr lockeren Niederschlag fallen, der hinreichend, ja mehr als nöthig ausgesüßet, aber nicht getrocknet, sondern mit etwas Salzsäure gemischet, und während 24 Stunden an einem kalten Ort stehend öfters umgerühret wurde; der größte Theil des weissen (Niederschlages oder) erdförmigen Körpers hatte sich aufgelöset; die einer Milch ähnliche Flüßigkeit ward filtrirt, sie ging wasserhelle und fast farbenlos durch das Papier, erregte keinen säuerlichen, sondern einen schrumpfenden Geschmack, wenn auch nur ein sehr kleiner Theil derselben mit der Zunge in Berührung gebracht wurde.

D) Der im Filtrierpapier befindliche Rückstand wurde durch Zumischung von Salzsäure vollkommen klar aufgelöset; die Auflösung erregte nebst den schrumpfenden Geschmack zugleich einen säuerlichen; durch Beymischung wenigen wässerigen kohlensauren Kali entstand zwar ein mit Aufbrausen vergesellschafteter weisser Niederschlag, dieser aber verschwand durch Umschütteln gänzlich. Als hingegen mehreres kohlensaures Kali hinzugegossen ward, entstand nebst dem Aufbrausen ein Niederschlag, der durch Schütteln der Flüssigkeit nicht mehr zum Verschwinden gebracht werden konnte. Nachdem durch kohlensaures Kali kein Aufbrausen

mehr

mehr entstand, wurde der weisse sehr lockere Niederschlag, bis zum Ueberfluß ausgesüßet, filtrirt, und der größte Theil desselben der freyen Luft und der athmosphärischen Wärme zum Trocknen ausgesetzt, er erschien mit weisser Farbe und ließ sich nicht nur in Salzsäure, sondern auch in Salpetersäure und Vitriolsäure auflösen.

E) Eine Menge des durch vorigen Versuch (D) gewonnenen Niederschlages wurde nicht erst getrocknet, sondern ohngefähr in zwey Theile getheilt, der eine Theil mit Salpetersäure, der andere aber mit Vitriolsäure gemischet, doch wurde von diesen Säuren nicht so viel angewendet, als die ganze Menge des aufzulösenden Niederschlages erforderte; die Flüssigkeiten klärten sich durch Ruhe, obgleich etwas langsam ab, und erregten keinen säuerlichen sondern nur einen schrumpfenden Geschmack; der weisse Bodensatz lösete sich in diesen Säuren vollkommen wasserhelle auf.

F) Ein Theil der C erwähnten salzsauren Auflösung wurde mit einem Tropfen wässerigen kohlensauren Kali vermischt; alsbald entstand ein mit Aufbrausen begleiteter Niederschlag, der durch Schütteln der Flüssigkeit nicht mehr zum Verschwinden gebracht werden konnte; eben dergleichen Verhalten zeigte die E erwähnte salpetersaure und vitriolsaure Auflösung.

G) Aus dem Versuch F ergiebt sich, daß die durch Salzsäure, Salpetersäure und Vitriolsäure bewirkten Auflösungen (C und E) strenge neutral gewesen; die

Erschei-

Erscheinungen, welche diese Auflösungen durch einige damit angestellete Versuche gewährten, waren folgende:

a) Die salzsaure Auflösung der athmosphärischen Wärme mit Zutritt der Luft überlassen, trocknete ein, und bildete eine blos strohgelbe etwas trübe Masse von chrystallischem Gefüge, die ihre Eigenschaft einen schrumpfenden Geschmack zu erregen, noch beybehielt. Einer höhern Temperatur und dem Glühen ausgesetzt, entfernte sich die Salzsäure und ließ die (C) erwähnte in Säuren unauflösbare erdförmige Masse von weisser Farbe zurück.

b) Die salpetersäure Auflösung eben diesem Versuch unterworfen, verdickte sich mit Beybehaltung ihrer Klarheit und schoß in einzelne kleine Chrystallen von verschiedene Figur an. Durch Hitze wurde sie ebenfalls wie die salzsaure Auflösung zerlegt.

c) Die vitriolsaure Auflösung trübte sich etwas während dem Eindicken.

d) Die salzsaure Auflösung mit neutralem wässerigen Silbersalpeter gemischt, zerlegte sich ganz, es entstand Hornsilber, und die sich langsam aufhaltende Flüssigkeit behauptete ihre Neutralität (F).

e) Mit neutralen arsenikfauren und eben dergleichen phosphorsauren Kali bringen die erwähnten neutralen Auflösungen a, b und c einen weissen im Wasser nicht ganz unauflösbaren Niederschlag hervor, wobey die Neutralität ungekränkt bleibt.

f) Mit

f) Mit Galläpfeltinktur erfolgt ein pomeranzenfarbener (dem getrockneten sogenannten Spiesglanz-Schwefel der dritten Präcipitation an Farbe sehr ähnlicher) Niederschlag, fällt dieser Niederschlag braunroth oder dunkelbraun aus, so ist ein kleiner Eisenrückhalt die Ursache; denn man kann ihm alsbald diese Farbe mittheilen, wenn man eine sonst kaum merkliche Eisenspuhr hinzumischet.

g) Wird in die mit hinreichendem Wasser verdünneten Auflösungen a, b und c ein Zinkplättchen oder Stäbchen gelegt, so legt sich ein hell indigfarbener Beschlag an das Metall an, die Flüssigkeit wird röthlich getrübt, fängt aber nach kurzer Zeit an zu opalisiren, endlich wird sie milchigt, und der indigfarbene Beschlag wird zuletzt ebenfalls weis.

h) Eine gleiche Erscheinung erfolgt, wenn in die gehörig verdünneten Auflösungen a und c ein Zinnspahn geleget wird; die Farbe fällt etwas schöner aus, und wird nicht so geschwinde in weis verändert. Am längsten bleibt die durch das Zinn bewirkte röthliche Farbe in der Auflösung c.

i) Durch reine (d. h. luftleere) alkalische Salze werden die Auflösungen a, b und c vollkommen zerlegt, es fällt die weisse erdförmige Masse als Flocken nieder, ein gleiches erfolgt mit Aufbrausen begleitet, durch kohlensaure alkalische Salze, der Niederschlag aber ist eben so wenig kohlensauer als im ersten Falle. Diese Niederschläge zeigen

während

während des Trocknens eben die Erscheinungen, wie eine reine Thonerde *), stellen auch nach der Trocknung eine eben so lockre Masse dar.

k) Auch die blutsauren (sogenannten blausauren) Alkalien bewirken mit den erwähnten Auflösungen einen Niederschlag, er ist eigentlich braun, allein weil das blausaure Kali nur selten ganz eisenfrey ist, so fiel der Niederschlag mehrentheils zugleich ins blaugrüne.

H) Wenn man die (G) erwähnten Erscheinungen nur mit einiger Aufmerksamkeit betrachtet, so zeigen besonders die G, g, h angemerkten, daß der aus dem Mena-

*) Die Thonerde mag luftleer oder kohlensauer gefället werden, so ist der Niederschlag jederzeit dem gequollenen Stärkmehl sehr ähnlich. Beyläufig will ich gegen die Bezweifler einer kohlensauren Thonerde bemerken, daß es gar nicht schwer ist, die Thonerde mit Kohlensäure zu verbinden, und als ein lockres mit Säuren brausendes Pulver darzustellen; die Kohlensäure ist aber mit der Thonerde nicht in dem Verhältniß neutralisirt, wie es das gewöhnliche Quantitätsgesetz der doppelten Verwandtschaft erfordert, daher jederzeit ein Aufbrausen erfolgen muß, wenn eine mit andern Säuren sich in Auflösung befindende Thonerde durch kohlensaure Alkalien zerlegt wird; ferner wird die Kohlensäure von der Thonerde schon bey einer Temperatur getrennet, die zwischen der des siedenden Wassers, und der des Glühens ist; ein Merkmahl wodurch sich die Thonerde ebenfalls von der Kalch- Bitter- Strontian- und Schwererde unterscheidet.

Menakanit geschiedene weisse erdförmige Körper nicht unter das Geschlecht der Alkalien, sondern vielmehr unter das der Metalle gehöre; er ist ein wahrer metallischer Kalch, ohnerachtet seine gänzliche Entlevensstoffung oder Herstellung zu Metall sehr schwer ist; Herr **Klapproth**, der ihn (wie bereits oben A * bemerkt worden) zuerst entdeckt, und vorläufig sehr gründliche Unterscheidungsmerkmale desselben aufgestellet hat, gab diesem metallischen Körper den Nahmen Titan (Titanium).

I) Wenn man den Titankalch aus dem Menakanit recht rein abscheiden will, so sind folgende Vorsichtsregeln genau zu befolgen.

a) Die Schmelzung des Menakanits muß mit Kali geschehen, welches nicht nur ganz rein, sondern auch so viel als möglich entkohlensäuert worden; je mehr das Kali Kohlensäure bey sich führet, desto ungeschickter beweißt es sich als Zertheilungs-Mittel des Menakanits.

b) Das Sieden des Titankalches mit Salzsäure muß so oft geschehen, bis ersterer nach der Aussüßung und Trocknung vollkommen weis zurückbleibt; so lange der Titankalch während des Trocknens noch wenn auch äußerst wenig gelblich schimmert, so ist noch ein Eisengehalt in ihm versteckt.

c) Das abermalige Schmelzen des auf diese Art gewonnenen Titankalches mit entkohlensäuertem Kali und nachheriges bis zum Ueberfluß wiederhohltes Aussüßen mit Wasser (daß man zu allen Aussüßungen dieser Art destillirtes Wasser nehmen müsse,

müsse, verstehet sich wohl von selbst). Dieses abermalige Schmelzen dienet nicht nur dazu, um den Titankalch wieder in Säuren auflösbar zu machen, sondern auch wenn ja in der ersten Arbeit bey dem Titankalch noch ein kleiner Rückhalt von Kieselerde geblieben seyn sollte, selbigen ganz zu entfernen. Eigentlich kann keine Kieselerde mit dem Titankalch verbunden bleiben, weil erstere durch das Wasser von Alkali nicht abgesondert wird, letzterer aber sich größtentheils durch bloßes Wasser ausscheidet. Spahret man aber bey dem Aussüßen des Titankalches das destillirte Wasser, oder nimmt man statt dessen wohl gar gemeines Wasser, so ist auch jederzeit eine Verunreinigung durch Kieselerde zu befürchten; denn im ersten Falle bleibt mehr oder weniger Kali bey dem Titan zurück, worinnen die Kieselerde aufgelöset ist, löset man nun den Titankalch in Säuren auf, so neutralisirt man zugleich das Alkali, die frey gewordene Kieselerde erhält sich in durchsichtigen Theilganzen, schwimmend mit der Flüßigkeit vermischt; schlägt man alsdenn den Titankalch durch Kali nieder, so hängt sich die Kieselerde an den niederfallenden Titankalch; im zweyten Falle, wenn man gemeines Wasser zur Aussüßung nehmen wollte, können die in demselbigen vorhandenen fremdartigen Theile, wenn sie durch das kieselhaltiges Kali zerlegt werden, großen Nachtheil in Hinsicht der Reinheit des Titankalches hervorbringen.

d) Um

d) Um von der Reinheit des Titankalches ganz gewiß zu werden ist es nicht genug, selbigen nach seiner Befreyung von Eisen nochmals mit entkohlensäuerten Kali geschmolzen und überflüßig ausgesüßet zu haben, sondern es ist auch nöthig, ihn noch einmal in Säure aufzulösen, die Auflösung zu filtriren, sodann durch kohlensaures Kali zu zerlegen, und den erlangten Niederschlag nach vollkommener Aussüßung bloß durch athmosphärische Wärme zu trocknen. (Ich pflege diesen metallischen Kalch nach der Trocknung noch auf einer Glasplatte mit einem Laufer vermittelst Wasser fein reiben zu lassen) Auf diese Art erlangt man einen reinen Titankalch *) der sich in Säuren

*) Bemerkungswerth ist es, daß der aus Säuren vermittelst der reinsten kohlensauren Alkalien z. B. vollkommen kohlensauren Natron niedergeschlagene und bis zum Ueberfluß ausgesüßete reine Titankalch, wie ein Kleister in fast durchscheinenden festen Stücken zusammendorret; giesset man Wasser darauf, so zerfallen diese Stücke mit einem starkem Zischen, und lassen sich alsdenn, indem die Theilganzen nur einen sehr geringen Widerstand leisten, auf der Glasplatte vermittelst eines Laufers zu dem feinsten Pulver zerreiben, welches eine matte weisse Farbe zeigt, auch nach dem Trocknen diese Farbe behält, und sehr locker ist. Ein dergleichen Titankalch ist in Säuren sehr leicht auflösbar. Durch diese Erscheinungen unterscheidet sich der Titankalch ebenfalls von der Kieselerde.

Säuren vollkommen wasserhelle auflöset, und keine Spuhr von Kieselerde bey sich führt; waren die Auflösungsmittel ungefärbt, so sind es auch die Auflösungen (G; a, b, c).

K) Das beste Auflösungsmittel des Titankalches ist die Salpetersäure, das salpetersaure Titan wird nicht so leicht durch die höhere Temperatur zerlegt als das salzsaure und vitriolsaure Titan; folglich lassen sich auch aus ersterem weit leichter wasserhelle Chrystalle erhalten. Hingegen wird vorzüglich das salzsaure Titan am leichtesten durch die höhere Temperaturzerlegt, ja selbst das Wasser scheinet bey mittlerer athmosphärischer Temperatur und einer gewissen Concentration der Säure nähere Verwandschaft zu derselbigen als die Säure zum Titan zu haben, daher werden die abdunstenden Auflösungen so leicht trübe; der sich abscheidende Titankalch hindert durch seine einem gequollenen Mehle sehr ähnliche Form die Christallisation, und macht die Mischung trübe. Die Glätte der Theilganzen eines solchen Titankalches ist so groß, daß sie selbst durch ein ziemlich dichtes Filter in Gesellschaft der Flüßigkeit laufen, welche man alsdenn nur sehr schwer abklären kann.

L) Die Ursache, warum besonders das salzsaure Titan durch eine erhöhete Temperatur ja schon in der mittleren athmosphärischen während des Abdunstens so leicht zerlegt wird, suchte man bisher in einer entstehenden größern Entbrennstoffung (Säuerung) des Titans; allein dieser Satz wird durch die Erscheinungen selbst wiederlegt, denn erstens, müßte diese Zerlegung

am

am ersten bey dem salpetersauren Titan statt finden, weil die Salpetersäure am fähigsten ist, den hiezu erforderlichen Lebensstoff darzureichen; die Erfahrung lehrt aber, daß das salpetersaure Titan dieser Zerlegungs-Art weit mehr entgegen ist, als das salzsaure und vitriolsaure Titan: zweytens, das Kali ist kein Körper, welcher den metallischen Kalchen und andern durch das Verbrennen entstandenen Producten den Lebensstoff entziehen kann, mithin ist kein Grund vorhanden; warum ein der angenommenen Meynung zufolge mehr oxidirtes Titan den Lebensstoff durch das Glühen mit Kali verlieren, und ihn nach einer eingegangenen Verbindung mit einer Säure die keinen Lebensstoff hergeben kann, wieder annehmen soll, da es denselben nicht einmahl einer solchen Säure entziehet, die ihn so willig hergiebt. Die Ursache der sogenannten freywilligen Abscheidung des Titans von Säuren, vorzüglich von der Salzsäure, liegt daher nicht in einer entstandenen größern Lebensstoffung (Oxidation oder sogenannten Säurung) sondern vielmehr in dem quantitativen Verhältniß der Verwandschaft zwischen Titan und den Säuren gegen die anziehende Kraft der Theilganzen des Titankalches unter sich selbst. Man setze die Kraft womit die Theilganzen des Titankalches einander anziehen = A, die Verwandschaft des Titans gegen die Salpetersäure = B, die gegen die Salzsäure = C, nun kann eher keine (sogenannte freywillige) Zerlegung erfolgen, als bis in einer gewissen Temperatur, worinnen die Säure in Gesellschaft des Wassers sich zu verflüch-

tigen bestrebt ist, sowohl B als auch C kleiner wie A wird; allein die Kraft B ist an und für sich selbst schon größer als die Kraft C, mithin wird bey gleicher Temperatur worinnen B und C vermindert werden, B niemahls so klein als C, mithin auch dem Falle, kleiner als A zu werden, nicht so nahe seyn. Wie sehr die chymische Verwandtschaft durch die bloße (mechanische) Anziehungskraft der Theilganzen unter sich selbst beeinträchtiget werden könne, lehren alle diejenigen Körper, welche als ein fein getheilter Niederschlag so lange sie noch naß sind, von solchen Auflösungsmitteln ohne Schwierigkeit aufgelöset werden, welchen sie nach der Trocknung entweder durchaus oder doch sehr beträchtlich wiederstehen; Beyspiele liefern die Zirkonerde und die Knochenerde (phosphorsaure Kalcherde) arsenikſaures Eisen u. dgl. m. Wird ein aus den Säuren durch bloßes Abdampfen ausgeschiedener Titankalch mit einer hinreichenden Menge Kali im Glühfeuer geschmolzen, so löset sich derselbe im Alkali auf, er wird folglich in die empirisch kleinsten Theilganzen zertheilet; allein diese Auflösung des Titankalches in Alkali wird durch Wasser zerlegt, gegen welches das Alkali eine größere Verwandschaft als gegen den Titankalch besitzt, das Kali wird demnach vom Wasser aufgelöset, und der Titankalch wird in den empirisch kleinsten Theilganzen abgeschieden, da er denn wieder fähig ist, in Säuren aufgelöset zu werden *).

M) Die

*) Die Auflösung des Titankalches in Kali unterscheidet sich

M) Die Erfahrung lehret, daß das salzsaure Titan während des Abdampfens nicht ganz, sondern beynahe in eben dem Verhältnisse zerlegt wird, als die Salzsäure durch die Wärme der Temperatur erweichet; wenn man auch beynahe bis zur Trockene abdampfet, so ist doch noch eine beträchtliche Menge Titankalch mit der Salzsäure in Auflösung, denn sobald die beynahe trockne Masse mit Wasser vermischt wird, sondert sich zwar ein großer Theil des Titankalches als Bodensatz ab, allein die sich aufhaltende Flüßigkeit enthält noch salzsaures Titan; selbst ein Titankalch, welcher durch das bis zur vollkommenen Trockene fortgesetzte Abdampfen des salzsauren Titans geschieden worden, wird durch die Salzsäure angegriffen; die Wirkung der Salzsäure ist aber desto schwächer, je mehr der Titankalch durch die Hitze ausgetrocknet, und hierdurch der Zusammenhang seiner Theilganzen befördert worden: Diese Erscheinung bestättiget den (L) erwiesenen Satz, daß die sogenannte freywillige Abscheidung des Titankalches nicht ihren Grund in einem höhern Entbrennstoffungs- (Oxidations) Grade habe. Ferner ergiebt sich hieraus, daß wenn der Titankalch von dem Eisengehalt vermittelst der Salzsäure befreyet wird, man immer auf einen kleinen Theil Titan Verzicht leisten müsse, es sey denn, daß man die äusserst langweilige Arbeit unternehmen

sich hier sehr von der Auflösung der Kieselerde in Kali, erstere wird schon durch das Wasser allein zerlegt, letztere aber nicht.

ternehmen wolle, die noch Titan haltenden salzsauren Eisenauflösungen abzudampfen, zu glühen, und wieder mit Salzsäure zu sieden, die salzsaure Flüßigkeit eben so zu behandeln und dies so oft zu wiederholen, bis die letzte Spuhr Titan gewonnen worden ist. Bey dieser Arbeit aber ist es zugleich äußerst schwer, jede erhaltene Portion des Titankalches ganz eisenfrey darzustellen.

N) Wenn man einen stark getrockneten oder geglüheten Titankalch mit kohlensaurem Kali schmelzet, so erfolget die Zertheilung oder vielmehr Auflösung des erstern mit dem Kali nur äußerst langsam und bey einem anhaltenden hohen Feuersgrade; bey einem geringern begiebt sich, wenn auch das kohlensaure Kali noch so dünne fließet, der Titankalch in unformliche Klumpen zusammen, erst durch Umrühren und verstärktes Feuer, wodurch ein beträchtlicher Theil der Kohlensäure entweichet, wird die Verbindung bewirkt; auch bedarf man hiezu weit mehr Kali, als wenn man es im luftleeren Zustande anwendet. Die Ursache von diesem allen ist leicht einzusehen: in so fern nehmlich das Kali mit Kohlensäure in Auflösung stehet, ist es ungeschickt den Titankalch aufzulösen, soll letzteres bewirkt werden, so muß erst so viel Kohlensäure entweichen als nöthig ist, damit der zur Auflösung des Titans hinreichende Theil Kali hierzu geschickt werde.

O) Wenn man ein nicht ganz entkohlensäuertes Kali mit geglühetem Titankalch zusammen schmelzet und die in glühenden Fluß gekommene Mischung nicht

oft

oft umrühret, so kann bey einem sehr hohen Feuersgrade der Fall eintreten, daß der größte Theil des Titankalches sich mit einer geringen Menge luftleeren Kali in eine so genaue Auflösung setzt, daß das Wasser fast unvermögend ist, die Verbindung zwischen beiden aufzuheben; die übrige geringere Menge dieses metallischen Kalches verbindet sich mit der noch vorhandenen größern Menge Kali und stellet die durch Wasser sehr leicht zerlegbare Verbindung dar. Ich hatte ohngefähr sechs Loth geglüheten Titankalch mit zwanzig Loth nicht ganz entkohlensäuertem Kali gemischt, und diese Mischung bey sehr starkem Feuer geschmolzen, ohne sie während des glühenden Flusses umzurühren; sie wurde in einen conischen Inguß gegossen, worinnen sie erstarrete: als der gebildete Kegel aus dem Inguß genommen wurde, bemerkte ich zwey Körper verschiedener Art, die sich durch einen Schlag mit dem Hammer genau von einander absondern ließen; derjenige von beiden, welcher den untersten Theil des Ingusses erfüllet hatte, war glasartig und fast ganz durchsichtig, widerstund der Auflösung im Wasser, verwitterte aber an der Luft, und lösete sich ohne Aufbrausen ganz in Säuren mit vollkommener Klarheit auf; die neutrale salpetersaure Auflösung dieses Körpers, welche sehr leicht durch das Filter lief, ohne etwas zurückzulassen, lieferte salpetersaures Titan und gemeinen Salpeter. Hingegen zog der andre Körper, welcher den obern Theil des Ingusses eingenommen hatte, die Feuchtigkeit der Luft sehr schnell an sich; während der Auflösung desselben in

Wasser fiel etwas Titankalch nieder, der nach vollständiger Aussüßung sich mit Säuren neutralisirte. Der bey weiten größte Theil des mit Kali geschmolzenen Titankalches war demnach in eine Verbindung mit dem Kali getreten, welche das Wasser allein nicht aufzuheben vermochte, und die auch selbst im Wasser unauflösbar war; nur durch Säuren konnte sie zerlegt werden, weshalb schon die athmosphärische Luft wegen beygemischter Kohlensäure die Abscheidung der Titanerde beförderte, daher die wahrgenommene Verwitterung. Man könnte diese Art der Auflösung des Titankalches in Kali sehr füglich als den Neutralitätszustand zwischen beiden Grundstoffen betrachten.

Neutralitätsverhältniß zwischen Titanmetall und Säuren, Lebensstoffung des Titanmetalles als Bedingung der Möglichkeit seiner Auflösung in Säuren und Neutralisirung mit denselbigen.

§. XI.

A) Eine Menge vollkommen neutraler salzsaurer Titanauflösung (§. X. C, F und G) wurde durch die Waage genau in zwey gleiche Theile getheilet, der eine Theil abgedunstet, durch stärkeres Feuer bis zur Trokkene gebracht und zuletzt heftig ausgeglühet, wodurch 844 Theile Titankalchmasse übrig blieben; der andre Theil des neutralen salzsauren Titanes hingegen ward

mit

mit so viel neutralem in Wasser aufgelöseten Silbersalpeter vermischt, daß der ganze Gehalt der Salzsäure sich mit Silber als Hornsilber neutralisiren konnte; es entstunden alsbald ganze Klumpen von Hornsilber, und die sich aufhellende Flüßigkeit enthielt neutrales salpetersaures Titan, nebst derjenigen Menge Silbersalpeter, die zur Zerlegung des salzsauren Titans überflüßig gewesen war. Nach vollständiger und bis zum Ueberfluß fortgesetzter Aussüßung des weissen Niederschlages wurden 1500 Theile durch die gehörige Hitze entwässertes Hornsilber gewonnen, und diese lieferten durch die Reduction vermittelst Borax (§. IX. D und E) 1168 Theile metallisches Silber.

B) In 1501 Theilen Hornsilber sind nach dem Verhältniß 6209,1 : 1000 (9tes St. S. 127. die 2te Zahlenreihe) $\frac{1501000}{6209,1} = 241,5$ Salzsäuremasse; da nun dies eben die Menge ist, welche mit 844 Theilen Titankalchmasse die Neutralität behauptet hat, so wäre 241,6 : 844 = 1000 : 3493 das Neutralitätsverhältniß zwischen Salzsäure und Titankalch. Ferner ist nach dem Verhältniß 4595,4 : 1000 (9tes St. S. 126. die 2te Zahlenreihe) $\frac{1108000}{4595,4} = 241,1$ die Salzsäuremasse, welche von voriger 241,8 im Ganzen nur um den unbedeutenden Bruch $\frac{5}{2418}$, d. i. noch nicht um $\frac{1}{4}$ Procent verschieden ist; diesem zufolge wäre 241,1 : 844 = 1000 : 3500,7, welches Neutrali-

tätsverhältniß eben so unbedeutend von vorigen 1000 : 3493,4 abweichet. Wenn man nun zu dem Gliede (u + a) + 16b = 3119,1 in der durch die Salzsaure determinirten Neutralitätsreihe der Metalle (9tes St. S. 127.) die Differenz b = 95 viermal addirt, so wird (u + a) + 20b = 3499,1; da diese Zahl zwischen vorerwähnte Zahlen 3493,4 und 3500,7 fällt, so setzt man mit vollem Recht das Neutralitätsverhältniß zwischen Salzsäure und Titankalch 1000 : 3499,1, und daher behauptet dieser metallische Kalch das Glied (u + a) + 20b in der durch die Salzsäure determinirten Neutralitätsreihe der Metalle.

C) Aus §. X. G, d und e (verglichen mit Lehrs. 3 und 4. 8tes St. S. 88. u. f.) erhellet deutlich genug, daß der Titankalch in den durch die Salpetersäure und Vitriolsäure determinirten Neutralitätsreihen der Metalle (9tes St. S. 127.) eben das Glied, nehmlich (u + a) + 20b besetzen müsse, was er in der durch die Salzsäure determinirten Reihe besetzt, und daß die absolute Lebensstoffung des Titanmetalles als Bedingung seiner Auflösung in Säuren eben diejenige ist, welche in jeder der vorerwähnten Reihen als eine beständige Größe herrschet. In der Neutralitätsreihe, die der Salzsäure zugehört, ist diese Größe u = 613,7. In 3499,1 Theilen mit Säuren in Neutralität stehenden Titankalch sind demnach 613,7 Theile Lebensstoff und 3499,1 — 613,7 = 2885,4 Theile metallisches Substrat; die specifische Lebensstoffung des

Titanmetalles als Bedingung der Möglichkeit seiner Auflösung in Säuren ist folglich $\frac{613,7}{2885,4} = 0,2123$ und diese Lebensstoffung besetzt das Glied $\frac{Au}{a + 20b}$ in der Lebensstoffungsreihe der Metalle (9tes St. S. 109.) wo $\frac{Au}{a + 20b} = 212,3$ auf 1000 Theile metallisches Substrat gehören. Ferner ergiebt sich aus dem bisher gesagten, daß das Titanmetall auch das Glied $a + 20b$ in jeder Reihe (9tes St S. 126.) besetze.

D) Zwischen dem Lebensstoffungsgrade (Oxidation) des Titans als Bedingung der Möglichkeit seiner Auflösung in Säuren und dem metallischen Zustande giebt es noch einen Grad, der aber von kurzer Dauer ist; es ist nehmlich derjenige, wenn dies Metall aus seinen Auflösungen in Säuren durch andre sich in reguliniſcher Form befindende Metalle abgeschieden wird. Da diese Abscheidung ganz nach den Gesetzen, die 8tes St. Lehrs. 1. angezeigt sind, erfolget, indem das Titan nach der Abscheidung nach und nach seine Farbe verändert (§. X. I, g, h), so ist offenbar, daß es zu Anfange in vollkommener metallischer Gestalt erscheinet, daß aber die Dauer dieser Erscheinung weit kürzer als die der vorigen, und zu kurz ist, als daß sie deutlich wahrgenommen werden könnte, und daß es den Auflösungsmitteln alsbald einen Theil Lebensstoff raube, kraft dessen es sich immer mehr verkalchet, bis zuletzt

der

der vollkommene Kalch entstehet, welcher von weisser Farbe ist.

Ueber den Arsenik.

Arsenikſäure.

§. XII.

A) Einige Pfunde wohl ausgeglühetes, von gemeinem Arsenik vollkommen befreyetes, arsenikſaures Neutralsalz (7tes St. S. 88. u. f.) wurden in Wasser aufgelöset, und mit ebenfalls durch Wasser aufgelöseten Bleyzucker in solcher Menge gemischt, daß nicht alles arsenikſaure Mittelsalz bis auf die kleinste Portion zerlegt werden konnte, welches daraus zu schließen war, daß ein wenig Bleyzuckerauflösung in der über dem häufig entstandenen weissen Bodensatz sich aufgehellet habenden Flüßigkeit noch eine geringe Trübung verursachte. Der bewirkte weisse Niederschlag wurde mit Wasser vielmals überflüßig ausgesüßet und sodann in Ruhe gestellet, um dem arsenikſauren Bleye Zeit zu lassen, sich in dem Aussüßewasser so tief als möglich zu senken.

B) Die Menge des zur Fällung angewandten Bleyzuckers war genau durch das Gewicht bestimmt worden; man berechnete hieraus nach der Tabelle (6tes St. S. 94. u. f.), wie viel von der in Bereitschaft habenden reinen vitriolsauren Flüßigkeit zur Zerlegung des angewandten Bleyzuckers erforderlich gewesen seyn würde;

würde; diese Menge Vitriolsäure wurde nun mit Wasser verdünnet, und, nachdem das überflüßige Wasser von dem arsenikſauren Bley abgegossen war, mit letzterem zusammen gemischt und öfters mit einer gläsernen Stange umgerühret, bis sich der weisse Bodensatz sehr schnell und sehr tief senkte.

C) Die über dem weissen Niederschlag, der aus arsenikſaurem Bley in vitriolsaures oder Bleyvitriol umgeändert war, sich aufhellende, Arsenikſäure enthaltende, Flüßigkeit wurde durch Abgießen, zuletzt aber durch Filtriren geschieden, und bis zur Saftdicke abgedampfet, sodann einige Zeit an einen feuchten Ort gesetzt, wodurch sie wiederum ganz dünnflüßig wurde; hierauf ward sie wiederum filtrirt, da sich denn noch eine unbedeutende Menge Bleyvitriol abschied.

D) Die gewonnene concentrirte arsenikſaure Flüßigkeit in einem genau tarirten porcellanenen Geschirre durch die Siedhitze bis zur Trockene abgedampft, das Geschirre in einen großen mit Sande gefülleten Schmelztiegel, der sorgfältig bedeckt war, gestellet, und den Schmelztiegel einem solchen Feuersgrade ausgesetzt, daß nicht nur der Sand und die Arsenikſäure sehr hoch glühete, sondern auch letztere in das Sieden gerieth und eine Menge arsenikalischer Dämpfe ausstieß, die sich an den obern Stellen des Ofens anlegten, gab eine klar geflossene Masse.

E) Nachdem alles erkaltet war, wurde das porcellanene Geschirre genau gewogen, der durch Abzug des porcellanenen Gefäßes richtig bestimmte Gehalt

dessel-

desselben, der die Feuchtigkeit der Luft begierig an sich zog, mit Wasser aufgelöset, das Aufgießen mit sehr wenigem Wasser so lange fortgesetzt, bis ein weisses lockeres Pulver übrig blieb, welches sich im Wasser nicht leicht auflösete, sondern in der Wärme leicht trocknete und keine Feuchtigkeit aus der Luft an sich zog; (das porcellanene Geschirr war unversehrt). Die genau und ohne Verlust gesammleten Abgüsse wurden zusammen gemischet, abgedunstet und zum Zerfließen hingestellet; es hatte sich hierdurch noch eine kleine Portion weisses lockeres Pulver abgesondert, welches mit kaltem Wasser abgespühlt, und nachdem das klare Spühlwasser zu der übrigen Flüßigkeit gegossen worden, getrocknet und zu obigem beygefügt wurde. Die Flüßigkeit setzte nunmehr durch Eindicken und Zerfließen kein dergleichen Pulver mehr ab; ihre specifische Schwere war 1,3992, und ihr Gewicht wurde durch Subtraction der Tara des vorher gewogenen Gefäßes genau bestimmt.

F) Das erhaltene weisse Pulver wurde scharf getrocknet, von dem in dem Porcellanenen Geschirre befindlich gewesenen Gehalt (E) abgezogen, und hierdurch der wahre Gehalt der Arsenikſäure in der erlangten Flüßigkeit bestimmt; in 1000 Theilen der letztern waren 372,2 der erstern oder Säuremasse enthalten.

G) Die Verfahrungsart um die Arsenikſäure rein und auf eine bequeme Art in großer Menge ohne großen Kostenaufwand zu gewinnen, ist zwar schon im ersten Stück §. 50. u. f. ausführlich beschrieben, und es

würde

würde nicht nöthig seyn, sie hier in der Kürze zu wiederholen, wenn es nicht die stöchiometrische Evidenz erforderte. Da hier eine Arsenikſäure zu stöchiometrischen Versuchen bereitet wurde, so war es höchstnöthig, sich aller Versuchsregeln zu bedienen, welche die strenge Reinheit gewähren können. Zu dem Ende wurde nicht alles arsenikſaure Neutralsalz bis auf die kleinsten Portionen zerlegt, weil das Zerlegungsverhältniß zwischen diesem Salze und dem Bleyzucker erst aufgefunden werden soll, und man nur aus der verbrauchten Menge des letztern, die Menge der Vitriolsäure bestimmen konnte, die zur Zerlegung des entstandenen neutralen arsenikſauren Bleyes erforderlich war. Das vielmahls wiederholte Auslaugen mit vielem Wasser, war hier unumgänglich nöthig, um alle Spuhr des entstandenen Essigsauren Kali oder der sogenannten Blättererde auszumerzen. Das heftige Glühen der erlangten Arsenikſäure war nicht nur deshalb erforderlich, um die Wassertheile (die auch bey einem geringern Feuersgrade verflüchtiget worden wären) sondern auch die etwannige kleine Portion Vitriolsäure zu verflüchtigen, die sich eingeschlichen haben könnte: denn da das arsenikſaure Bley, welches in dem Wasser fast ganz unauflösbar ist, bis zum Ueberfluß ausgesüßet worden, so konnte leichtlich ein kleiner Theil desselben durch das Aussüßen verlohren gegangen, und auf diese Art ein eben so geringer Theil Vitriolsäure, der keine Gelegenheit gefunden, das verlohren gegangene arsenikſaure Bley zu zerlegen, der educirten Arsenik-

säure beygemischt gewesen seyn. Von dem Bleyvitriol hat man nichts zu fürchten, er ist in dieser Arbeit neutral und als ein solcher sowol in Wasser als in Arsenikſäure unauflösbar, daher sich noch während des Abdunstens bis zur Saftdicke der äusserst geringe Bleygehalt abscheidet.

H) Das aus der geglüheten Arsenikſäure vermittelst Auflösung derselben im Wasser sich abscheidende weisse lockere Pulver nähert sich in seiner Beschaffenheit dem gemeinen Arsenik, wovon man sich leicht überzeugen kann, wenn man dies Pulver dem gelinden Glühfeuer ausetzt, da es sich denn als ein weisser Rauch ganz verflüchtiget; inzwischen ist es nicht so flüchtig als der gemeine weisse Arsenik. Durch die mit Licht begleitete hohe Temperatur tritt der Brennstoff des Lichtes an das Substrat der Arsenikſaure (Phogometrie Lehrsatz 34) in dem Maaße, wie es der gemeine Arsenik erfordert, hierdurch wird der Theil Lebensstoff der zur Entstehung der Säure aus dem weissen Arsenik erforderlich ist, gezwungen, sich mit dem Wärmestoff zu verbinden und als Lebensluft zu entweichen; der wiederhergestellete weisse Arsenik der nicht so feuerbeständig als die Arsenikſäure ist, verflüchtiget sich nun auch; daher die weissen Dämpfe, die sich an den weniger erhitzten Orten des Ofens als weisser Arsenik anlegen (D). Da aber der entstandene weisse Arsenik von der noch vorhandenen weit grösseren Menge Arsenikſäure gleichsam eingehüllet wird, so schützet ihn dieser Umstand einigermaaßen vor der Verflüchtigung; es

bleibt

bleibt demnach ein Theil desselben mit der Arsenikſäure in Auflösung, von welcher er sich jedoch durch das Wasser befreyen lässet, weil die Arsenikſäure das Wasser begierig an sich ziehet, um sich mit demselben in Auflösung zu setzen, dieser entstandene weisse Arsenik hingegen, sich nur sehr sparsam in Wasser auflöset, und keine Fähigkeit besitzt, sich mit Arsenikſäure und Wasser zugleich aufgelöset zu erhalten, so geneigt er auch ist sich in der Arsenikſäure aufzulösen, wenn letztere durch bloßen Wärmestoff statt des Wassers in flüßigen Zustand versetzt worden, wie dies der (D) angezeigte Fall ist. Uebrigens ist hiebey zu merken, daß man die Arsenikſäure ganz und gar zu einem dem gemeinen weissen Arsenik sehr ähnlichen Körper umändern kann, wenn man sie nur lange genug der hochglühenden Temperatur aussetzt, damit jedes Theilchen der Säure Gelegenheit habe sich durch Anziehung des Brennstoffs aus der lichten Temperatur zu entlebensstoffen: dieser Umstand lehret die Vorsichtsregel, das Glühen nur so lange fortzusetzen, bis die Masse geflossen ist.

Entwurf einer Tabelle für die Mächtigkeit wässeriger Auflösungen reiner Arsenikſäure.

§. XIII.

A) Die wässerige Auflösung der reinen Arsenikſäure, deren sp. Schwere 1,3992 war, und die in 1000 Theilen 372,2 Theile Arsenikſäure Masse enthielt (§. XII, E) wurde zu wiederholten mahlen mit einer bestimmten Menge Wasser vermischt, und jedes mahl die spcifische

Schwere der Mischung genau abgewogen; aus der Mächtigkeit oder dem Gehalt der ersten Flüssigkeit ließen sich die Mächtigkeiten der übrigen leicht berechnen; sie fielen in Vergleichung mit der erstern auf folgende Art aus

specifische Schwere	Gehalt an Arsenikſäure in 1000 Theilen der Flüssigkeit.
1,3992	372,2
1,2713	273,2
1,2003	217,1
1,1434	161,7

B) Wenn man nun in der Gleichung $x = \frac{\alpha(m-\beta)A}{m}$

wo $\beta = \frac{nm(p-q)}{mp-nq}$ und $\alpha = \frac{nq}{(n-\beta)A} = \frac{mp-nq}{(m-n)A}$

ist (6tes Stück §. X. S. 23 und 24) für m und n jedesmahl zwey auf einander folgende von obigen sp. Schweren (bis $n = 1$ oder der sp. Schwere des destillirten Wassers gleich ist) und p und q die dazu gehörenden Gehalte, $A = 1000$ und x den unbekannten Gehalt der Flüssigkeiten, deren veränderliche sp. Schwere m zwischen die obigen sp. Schweren fällt, bedeuten lasset, so erhält man folgende vier Mächtigkeitsgleichungen.

$$x = \frac{1,3562(m-1,01523)A}{m}$$

$$x = \frac{1,2213(m-0,98692)A}{m}$$

$$x = \frac{1,3310(m-1,00452)A}{m}$$

$$x = \frac{1,289(m-1)A}{m}$$

Die

Die erste dieser Gleichungen geltet, wenn die specifische Schwere m nicht kleiner als 1,2713 ist, die zweyte wo m nicht über 1,2713 steigt und nicht unter 1,2003 fällt, die dritte erfordert, daß m nicht größer als 1,2003 und nicht kleiner als 1,1434 sey, und die vierte geltet, wenn m kleiner als 1,1434 ist.

C) Aus diesen Gleichungen ist folgende Mächtigkeitstabelle berechnet, wo die sp. Schwere m mit 0,03 wächset

Es enthalten 1000 Theile wässeriger Auflösung reiner Arsenikſäure

in der specifischen Schwere der Flüssigkeit	Theile Arsenikſäure-Masse	in der specifischen Schwere der Flüssigkeit	Theile Arsenikſäure-Masse
1,00	0,0	1,24	249,2
1,03	37,5	1,27	272,3
1,06	73,0	1,30	297,0
1,09	106,4	1,33	320,9
1,12	138,1	1,36	343,8
1,15	168,4	1,39	365,7
1,18	198,0	1,42	386,6
1,21	225,2	1,45	406,7

Allgemeine Bestimmung, des Neutralitätsverhältnisses der Arsenikſäure zu den Alkalien und Metallen, durch Entwickelung des Neutralitätsverhältnisses in der arsenikſauren Bitter-Erde.

§. XIV.

A) 8640 Theile der arsenikſauren Flüſſigkeit deren sp. Schwere 1,1434 und die Mächtigkeit 0,1617 war (§. XIII, A) wurden mit kohlensaurer Bittererde, welche 0,42 Erdmasse enthielt vollkommen neutraliſirt, und von letzterer 992 Theile verbraucht. Um die Sättigung zu befördern, mußte eine Erhöhung der Temperatur der Flüſſigkeit veranſtaltet werden. Die neutrale Verbindung erſchien als eine im Waſſer unauflösbare weiſſe Maſſe; es wurde inzwiſchen alles bis zur Trockene abgedunſtet, und hierdurch 2016 Theile einer weiſſen lockern erdförmigen Maſſe gewonnen.

B) Die getrocknete neutrale arsenikſaure Bittererde einer höhern Temperatur bis zum rothglühen ausgeſetzt, ſetzte an ein darüber gehaltenes Blech etwas Waſſer-Dunſt ab; bey verſtärkter und anhaltender Glühhitze ſtieg etwas weiſſe Arſenikkalch auf. Die ſo geglühete Maſſe wog noch 1680 Theile.

C) In 8640 Theilen der arsenikſauren Flüßigkeit waren 8640.0,1617 = 1397,08 Theile Arſenikſäure Maſſe, und in 992 Theilen kohlenſaure Bittererde 992.0,42 = 416,64 Theile, dieſem zufolge wäre das

Neutra-

Neutralitätsverhältniß zwischen Arsenikſäure und Bittererde, wie 1397,09 : 416,64 = 1000 : 298,2 d. h. 1000 Theile Arsenikſäuremasse behaupten mit 298,2 Theilen Bittererdenmasse die Neutralität.

D) Wenn man die Zahlen 1397,09 und 483,84 zuſammen addirt, ſo kommen 1813,73 Theile neutraler Masse heraus, dieſe von 2016 Theilen getrockneter Masse (A) abgezogen, zeigen einen Waſſergehalt von 203,73 Theilen an, der auf das ganze berechnet 0,101 oder etwas über 10 Procent beträgt. Hingegen lehret die Differenz zwiſchen 1813,73 und 1680 Theilen durch anhaltendes Glühen erlangter Masse, daß ſich in der hohen lichten Temperatur 133,73 Theile Arsenikſäure in einen Arsenikkalch verwandelt, welches $\frac{13373}{139709} = 0{,}095$ oder $9\frac{1}{2}$ Procent der in Neutralität getretenen Arsenikſäure beträgt.

E) Die Erfahrung lehret, daß wenn irgend eine arſenikſaure neutrale Verbindung mit einer durch eine andere Säure bewirkten die Beſtandtheile wechſelt, die neu entſtandenen Verbindungen ebenfells neutral ſind, daß hingegen, wenn vor der geſchehenen Zerlegung keine Neutralität ſtatt gefunden hat, letztere auch nach der Zerlgung vermiſſet wird. Dahero ſtehen nun Alkalien und Metalle, wenn ſie ſich mit gleich großer Menge der Arſenikſäure neutraliſiren, in eben dem quantitativen Verhältniß gegen einander, als wenn die Neutraliſirung mit irgend einer andern der bisher betrachteten Säuren geſchiehet, (4tes Stück S. 66. Lehrſatz) auch

gelten hier alle Folgerungen, welche 8tes St. S. 86. u. f. zu finden sind. Auf diese Art läßt sich alsbald ohne weitere Versuche jedes Neutralitätsverhältniß der Arsenikſäure aus den bereits vorhandenen Neutralitäts-Verhältnissen berechnen, so ist z. B. die sich mit 1000 Theile Vitriolsäure neutralisirenden Bittererde 614,6 (4tes Stück S. 101. No. 5.) und das sich neutralisirende metallische Bley 3153 (9tes St. S. 126. die erste Zahlenreihe) folglich da sich 298,2 Theile Bittererde mit 1000 Theile Arsenikſäure neutralisiren 614,6 : 3153 = 298,2 : 1529,8 d. h. 1000 Theile der Arsenikſäure behaupten mit 1529,8 Theile metallischem Bley die Neutralität.

Lebensstoffungs (oder Oxidations-) Verhältniß des Arsenikmetalles, sowohl wenn es zu weissem Metallkalch als auch wenn es zur Säure umgeändert wird.

§. XV.

A) Eine Menge (ohngefehr 19 Unzen) weisser Arsenik wurde mit eben so viel fester Seife und dem achten Theil Kohlenstaub genau zusammen gemischt, in einen großen Schmelztiegel geschüttet, auf diesen ein anderer in dessen Boden ein kleines Loch gebohrt worden, umgekehrt aufgesetzt, und auf letztern abermahls ein eben dergleichen dritter umgekehrt gesetzt. Nachdem die Fugen vermittelst Leimen wohl verschlossen

worden,

worden, ward der untere Tiegel mit Ziegeln und Leimen dergestalt umgeben, daß er zum Glühen gebracht werden konnte, ohne die obern Tiegel an dieser Temperatur Theil nehmen zu lassen. Nunmehr wurde das Loch in dem Boden des obersten Tiegels mit einem Scherben bedeckt, und der untere Tiegel stuffenweise bis zum Glühen erhitzt. Anfangs gingen blos die Dämpfe des verbrennenden Oehles hinweg und drängten sich durch die Fuge zwischen dem Scherben und dem Boden des obern Tiegels hindurch; allein bald nachdem diese Dämpfe nachgelassen hatten, zeigte sich noch ehe der untere Tiegel glühete, ein grauer hin und wieder metallisch glänzender Sublimat an vorhin erwähnter Fuge, es ward demnach der Scherben mit einem umgekehrt aufgesetzten dicht anschließenden Zuckerglaße verwechselt, dessen innere Fläche sich alsbald mit metallischem Glanze überzog. Als der untere Tiegel eine Stunde lang heftig geglühet hatte, ließ man das Feuer abgehen. Nach Erkaltung und Auseinandernehmung der ganzen Vorrichtung, fand sich vorzüglich in dem obern Tiegel das Arsenikmetall in christallinischer Form und in dem vollkommensten Zustande, weshalb eine neue Sublimation mit einem Zusatz von Kohlenstaub ganz unnöthig wurde.

B) 470 Theile fein zerriebenes Arsenikmetall (Arsenikkönig) wurden in einer Phiole mit mäßig starker ganz reiner Salpetersäure übergossen und in einem Sandbade zum Sieden gebracht, das Metall lösete sich auf, wobey viel unvollkommene Salpetersäure entwich; ein

Theil des Metalles veränderte sich während dieses Versuches in einen weissen Kalch: Als sich von der auf dem Boden der Phiole liegenden Masse nichts mehr auflösen wolte, ward die klare Flüßigkeit abgegossen durch neue Salpetersäure ersetzt und wiederum dem Grade des Siedens ausgesetzt, bis die Salpetersäure nichts mehr aufzulösen vermochte; dieses Verfahren ward so oft wiederhohlt, bis das letzte Theilchen Arsenik in Salpetersäure vollkommen aufgelöset war.

C) Die Mischung der durch vorigen Versuch (B) gewonnenen Auflösungen in einer Retorte auf 1410 Theile reinen Salpeter gegossenen und sodann behutsam mit nach und nach verstärktem Feuer destillirt, gab zuerst. ein mit sehr wenig rothen, sodann mit ungefärbten Dämpfen übergehende sehr wässerige Salpetersäure; gegen das Ende der Arbeit aber erschienen wieder rothe Dämpfe nebst concentrirter Salpetersäure, zuletzt verschwanden auch diese Dämpfe wieder. Auf dem Boden der Retorte befand sich ein kuchenförmiger Körper, und die übrigen Gegenden der Retorte zeigten auch nicht die mindeste Spuhr eines sich verflüchtiget habenden Arseniks.

D) Der in der Retorte befindliche Salzkuchen lösete sich sehr leicht im Wasser auf, ohne etwas rückständig zu lassen, die Auflösung enthielt neutrales arsenikfaures Kali und unzerlegten Salpeter, sie ward in einem bedeckten Gefäß gegen den Staub verwahret, und zu nachfolgenden Versuchen aufgehoben.

E) 1920 Theile metallisches Bley wurden in Salpersäure aufgelöset, und um die strengste Neutralität hervorzubringen, noch warm mit einzelnen Tropfen wässerigem kohlensauren Kali so oft gemischt, bis etwas Niederschlag entstand, der durch Schütteln der Mischung nicht mehr zum Verschwinden gebracht werden konnte; die wenige Quantität des sich gesetzt habenden kohlensauren Bleyes ward wieder mit Salpetersäure neutralisirt. Die ganze neutrale Flüssigkeit wog 16874 Theile.

F) Die in Versuch D erhaltene wässerige Auflösung des neutralen arsenikfauren Kali wurde mit so viel der bereiteten neutralen Bleysalpeterauflösung vermischt, bis letztere keine Trübung mehr bewirkte; es waren hiezu 8962 Theile derselben erforderlich, wobey zu bemerken, daß sie etwas im Ueberfluß zugemischt wurde, um der vollkommenen Zerlegung des arsenikfauren neutralen Salzes gewiß zu werden. Der entstandene weisse Niederschlag, oder das arsenikfaure Bley, welches im Wasser fast unauflösbar ist, vollkommen ausgesüßet und in der Wärme getrocknet, wog 1744 Theile.

G) Die Aussüßungswasser des vorigen Versuches abgedunstet, bis das salpetersaure Kali sich abzusondern anfing, gab nur eine unbedeutende Menge arsenikfauren Bleyes, welches ausgesüßet und zu vorigem gemischt wurde, dessen Gewicht auch in vorerwähnten 1650 Theilen enthalten ist. Die mittelsalzige Flüssigkeit hingegen wurde mit einer großen Menge in Wasser aufgelöseten Glaubersalzes gemischet, es entstand

ein Niederschlag, welcher vollkommen ausgesüßet und scharf getrocknet 73, geglühet aber nur 72 Theile wog und vollkommener Bleyvitriol war; die sich aufgehellet habende mittelsalzige Flüssigkeit nunmehr mit geschwefeltem Ammoniak vermischt, bewirkte nur eine unbedeutende strohgelbe Farbe, und der sich, nachdem die Flüssigkeit wasserhelle worden war, gesetzt habende Niederschlag erschien in so weniger Quantität, daß er nicht gesammelt werden konnte.

H) 420 Theile weisser Arsenik, auf eben die Art wie das Arsenikmetall behandelt (B, C, D) mit dem Reste nehmlich 16874 — 8962 = 7912 Theilen Auflösung des neutralen Bleysalpeters gemischt, und übrigens in Ansehung der Aussüßung und Gewinnung des Bleyvitriols so verfahren wie F und G bemerkt worden, gewähreten 214 Theile Bleyvitriol und 1355 Theile arsenikfauren Bleyes, welches mit obigen 1744 Theilen dieses Körpers (F) in gleicher Temperatur getrocknet worden war.

I) In Versuch F sind zwar $\frac{8962.1920}{16874} = 1019{,}8$ Theile metallisches Bley verbraucht worden (E) allein es wurden aus den Aussüssungswassern 72 Theile Bley-Vitriol gewonnen (G) welche, da aus 3153 Theilen metallischen Bley 4592 Theile Bleyvitriol entstehen (9tes Stück S. 126 die 2te Zahlenreihe verglichen mit eben derselben S. 127) $\frac{3153.72}{4592} = 49{,}4$ Theile metallisches Bley anzeigen; diese 49,4 Theile von 1019,8

Theilen

Theilen abgezogen, zeigen 970,4 Theile metallisches Bley an, welches sich mit der aus 470 Theilen Arsenik-Metall entstandenen Säure neutralisirt hat.

K) In Versuch H sind 1920 — 1019,8 = 900,2 Theile Bley vorhanden gewesen; die daselbst gewonnenen 214 Theile Bleyvitriol aber zeigen $\frac{3153.214}{4592}$ = 146,9 Theile metallisches Bley, welches von vorigen 900,2 Theilen abgezogen 753,3 Theile metallisches Bley an, welches von vorigen 900,2 Theilen abgezogen 753,3 Theile metallisches Bley angiebt, die sich mit der aus dem weissen Arsenik entstandenen Säure neutralisirt haben.

L) Nun ist das Neutralitätsverhältniß zwischen der Arsenikſäure und dem metallischen Bleye kein andres als 1000 : 1529,8 (§. XIV. E) folglich beträgt die Arsenikſäuremasse in Versuch H $\frac{753,3.1000}{1529,8}$ = 492,4 Theile (K) da nun diese aus 420 Theilen weissen Arsenik entstanden sind, und 420 : 492,4 = 1000 : 1172,4 so bedürfen 1000 Theile des erstern 172,4 Theile Lebensstoff zu ihrer gänzlichen Entbrennstoffung, und stellen 1172,4 Theile Arsenikſäure dar.

M) Wenn 753,3 Theile metallisches Bley sich mit der aus 420 Theilen weissen Arsenik entstandenen Säure neutralisiren, so würden 970,4 Theile metallisches Bley (I) mit der aus $\frac{420.970,4}{753,3}$ = 541,04 Theilen weissen Arsenik entstandenen Säure in Neutralität

treten,

treten, da nun diese Menge weissen Arseniks nothwendig aus 470 Theilen Arsenikmetall entstehet (L, I, L) so ist 470 : 541,04 = 1000 : 1151,2 und 1000 Theile Arsenikmetall bedürfen 151,2 Theile Lebensstoff um sich so weit zu entbrennstoffen, daß sie als weisser Arsenik erscheinen, dessen Masse alsdenn 1151,2 ist.

N) Da 1000: 1172,4 = 1151,2 : 1349,6 (L,M) so entstehen aus 1000 Theilen Arsenikmetall 1349,6 Theile Säure, mithin erfordern 1000 Theile dieses Metalles 349,6 Theile Lebensstoff zu iher gänzlichen Entbrennstoffung, um als Säure zu erscheinen.

O) Wenn man die getrockneten neutralen Massen (F und H) nehmlich 1744 und 1355 mit den Bley-Massen 970,4 und 753,3 (I und K) vergleichet, so findet man das erstere mit letzteren in ganz gleichem Verhältniß stehen; denn es ist 1744 : 1355 = 970,4 : 753,9. Hieraus ergiebt sich, daß in beyden Versuchen F und H nicht nur vollkommene Arsenikſäure vorhanden gewesen, sondern auch die strengste Neutralität statt gefunden habe. Berechnet man die Massen der Grundstoffe in 1000 Theilen stark getrocknetem neutralen arsenikſauren Bleye nach dem Neutralitätsverhältniß, so sind in selbigem ohngefähr 5 Theile Wasser 363 Theile Säure und 632 Theile Bleykalch.

P) Die Erfahrung lehret, daß der weisse Arsenik sich in vielen Säuren auflöset, und aus den entstandenen Auflösungen durch Alkalien wieder abgesondert wird, wobey, wenn die Alkalien kohlensauer sind, die Kohlensäure als Gas mit Aufbrausen entweichet; da diese

Säuren

Säuren sich wirklich mit dem weissen Arsenik sättigen, indem, wenn zu wenig Arsenik aufgelöset worden, die Alkalien Anfangs entweder gar keinen oder doch nur einen solchen Niederschlag bewirken, der durch Schütteln der Flüssigkeit wieder verschwindet, so giebt es eine wirkliche Neutralität zwischen dem weissen Arsenik und mehreren Säuren. Die Lebensstoffung des Arsenikmetalles wenn es als gemeiner weisser Arsenik erscheinet, ist demnach diejenige der Bedingung der Möglichkeit seiner Auflösung und Neutralisirung mit Säuren, und dieser Lebensstoffungsgrad des Arsenik-Metalles ist 0,1512 wenn das Metall 1,0 ist (M) oder 151,2 wenn das Metall = 1000 ist.

Q) Offenbar gehört also die sp. Lebensstoffung 151,2 des Arsenikköniges in die Lebensstoffungsreihe (9tes Stück S. 109) welche die Bedingung der Möglichkeit der Auflösungen und Neutralisirungen der Metalle mit Säuren enthält. Um zu erfahren, welches vacante Glied der Reihe dieser Lebensstoffung zugehört, setze man $\frac{Au}{a+xb} = \frac{439000}{705+68x} = 151,2$ (9tes Stück §. XXIV. S. 108) so wird $439000 = 705.151,2 + 151,2.68x$ und $439000 - 705.151,2 = 151,2.68x$ folglich $\frac{439000 - 705.151,2}{151,2.68} = x$, das ist wenn man, wie die Form vorschreibt, gehörig multiplicirt, subtrahirt und dividirt $x = \frac{439000 - 106596}{10281,6} = \frac{332404}{10281,6}$ $= 32,3$ wofür man ohne weiteres Bedenken $x = 32$ setzen

setzen kann, da die Differenz zwischen 32 und 32,3 nehmlich 0,3 im ganzen noch kein Procent beträgt, und bloß von einem oder zwey einzelnen pro mille arsenikſauren Bley herrühret, die ſich in den Ausſüßungs-Wassern versteckt gehalten, und hernachmals Bleyvitriol gebildet (F und G). Setzt man nun mit Recht

$x = 32$ so ist $\frac{439000}{705 + 32.68} = \frac{439000}{705 + 2176} = \frac{439000}{2881}$

$= 152{,}3$. Tausend Theile Arsenikmetall erfordern demnach 152,3 Theile Lebensstoff als Bedingung der Möglichkeit in Säuren auflösbar zu seyn, und diese sp. Lebensstoffung des Arseniks besetzt das Glied $\frac{Au}{a + 32b}$ in der Lebensstoffungsreihe (9tes Stück S. 109.)

R) Da das Glied $\frac{Au}{a + 32b}$ (9tes Stück S. 109) dem Gliede $u + a + 32b$ (9tes Stück S. 127) correspondiren muß, und daselbst in der 2ten Zahlenreihe $u + a + 32b = 1599{,}1 + 32.95 = 4639{,}1$ ist, so neutralisiren sich 1000 Theile Salzsäurestoff mit 4639,1 Theilen weissen Arsenik, und der weisse Arsenik besetzt in der durch die Salzsäure determinirten Neutralitätsreihe der Metalle das Glied $u + a + 32b$ Nun ist u der Lebensstoff und die Bedingung der Auflösung, folglich besetzt das Arsenikmetall auch das Glied $a + 32b$ in der Reihe, 9tes Stück S. 126; in der daselbst befindlichen zweyten Zahlenreihe welche der Salzsäure zugehöret, ist $a + 32b = 985{,}4 + 32.95$ $= 4025{,}4$ d. h. 1000 Theile Salzsäurestoff neutralisi-

ren sich mit 4025,4 Theilen Arsenikmetall, und letztere bedürfen 613,7 Theile Lebensstoff hierzu. Setzt man 4025,4 : 613,7 = 1000.: 152,3 so ist letztere Zahl wiederum die sp. Lebensstoffung des Arsenikmetalles als Bedingung der Möglichkeit seiner Auflösung in Säuren.

S) Die Lebensstoffung des weissen Arseniks, wenn er völlig entbrennstoffet oder zur Säure werden soll, nehmlich 172,2 (L) kommt der im 7ten Stück S. 90. aufgefundenen 18,77 wo der weisse Arsenik 100 angenommen ist, sehr nahe, letzterwähnte 187,7 (wenn man den weissen Arsenik 1000 annimmt) würde mit der jetzt (L) aufgefundenen ganz genau übereinstimmen, wenn der deshalb veranstaltete Versuch (7tes Stück S. 88. u. f.) auf gleiche Präcision mit dem Versuch H Anspruch machen könnte, hat man es aber mit Wiegung großer Adparate und Sammlung solcher flüchtiger Stoffe, die man nicht als Gasarten behandeln kann, zu thun, so ist die Präcision öfters, wegen sich ereignender Schwierigkeiten, unerreichbar.

T) Da anstatt 151,2 (M) nunmehr 152,3 gefunden worden (Q) so ist 1000:1172,4 = 1152,3:1351 (L, M, N) mithin 1351 — 1000 = 351 d. h. 1000 Theile Arsenikmetall erfordern zu ihrer gänzlichen Entbrennstoffung um als Säure zu erscheinen nicht mehr als 351 Theile Lebensstoff.

U) Zwischen dem weissen Arsenik und der Arsenikſäure giebt es indessen noch einen Grad der Lebensstoffung (Oxidation). Der §. XII, H bemerkte Rückstand ist

nichts

nichts als ein Arsenik, dessen Entbrennstoffung geringer als die der Arsenikſäure, aber größer als die des gemeinen weissen Arseniks ist; da die Flüchtigkeit der Producte mit den Entbrennstoffungsgraden bey dem Arsenik im umgekehrten Verhältnisse stehet, so hält auch der erwähnte Arsenikkalch in Ansehung seiner Flüchtigkeit zwischen dem gemeinen weissen Arsenik und der Säure, das Mittel. Höchstwahrscheinlich ist der Arsenik, wenn er mit der Salzsäure die durch Mischung mit Wasser zerlegt werdende Arsenikbutter bildet, in eben diesem Lebensstoffungsgrade.

Allgemeine Bestimmung des Neutralitätsverhältnisses des gemeinen weissen Arseniks zu Alkalien und Metallen, nebst dem quantitativen Verhältnisse der Bestandtheile in dem Scheelischen Grün.

§. XVI.

A) Der gemeine weisse Arsenik hat die Eigenschaft mit dem Wasserbley oder Molybdänkalch (§. VIII u. IX) gemein, sich nicht nur mit Säuren sondern auch mit Alkalien und Metallen zu neutralisiren. Denn wenn eine mit gemeinem weissen Arsenik gesättige Salzsäure die durch Wasser nicht getrübt wird, mit alkalischen Salzen in Mischung kommt, so neutralisirt sich fürs erste die Salzsäure mit dem Alkali und der Arsenikkalch wird frey; dieser freygewordene Arsenikkalch aber ist

ver-

vermögend sich mit einer bestimmten Menge hinzugemischten Alkali zu neutralisiren, die Kohlensäure aus selbigem zu entfernen und eine unchristallisirbare klebrige die Feuchtigkeit der Luft sehr leicht anziehende Salzmasse darzustellen, die wie bekannt Arsenikkleber genennet wird, und durch Glühen den Arsenik wieder verliehret.

B) Wenn die Arsenikkleber neutral ist, und irgend eine neutrale Verbindung durch sie zerlegt wird, so ist nach der Zerlegung ebenfalls die Neutralität vorhanden. Das Alkali der Arsenikkleber neutralisirt sich mit der Säure der andern neutralen Verbindung und der zweyte Grundstoff der letztern mit dem Arsenik. Es giebt demnach so viele sogenannte Arseniklebern als es Grundstoffe giebt, welche, es sey nun unmittelbar oder nur mittelbar mit dem gemeinen weissen Arsenik in Neutralität treten können.

C) 960 Theile trockenes kohlensaures Kali wurden in einer Phiole mit sechs mahl so viel Wasser übergossen und dem Grade des Siedens ausgesetzt, hierauf nach und nach so viel fein zerriebener gemeiner weisser Arsenik geschüttet bis kein Aufbrausen mehr entstand, hiezu waren ohngefähr 1620 Theile erforderlich, es wurde inzwischen, da sich nach entstandener Sättigung noch mehr Arsenik in der Mischung vermittelst des Siedens auflöfete, noch etwan 540 Theile desselben hinzugemischt, so daß im ganzen 2160 Theile verbraucht waren. Allein nach Erkaltung der Flüssigkeit schied sich der überflüßig zugesetzte Arsenik wieder ab, er wog mit

wenigem Wasser hinreichend ausgesüßet und getrocknet 540 Theile. Die Abgüsse welche eine neutrale Arsenikleber enthielten, sammlete man genau, und mischte sie zusammen.

D) 1920 Theile vollkommen reiner christallinischer Kupfervitriol wurden in einer bestimmten Menge Wasser aufgelöset, und von dieser Auflösung nach und nach so viel zu jener Mischung der Abgüsse (C) hinzugefügt, bis einzelne Tropfen der erstern keine Farbenveränderung mehr hervorbrachten. Diese Arbeit ging sehr langsam von statten; denn man mußte nach jedesmaligem Hinzumischen der kleinen Quantitäten Kupfervitriolauflösung, das Aufhellen der Mischung abwarten. Der Rest der Kupfervitriolauflösung wurde dem Gewichte nach verglichen, in diesem befanden sich noch 118 Theile Christallenmasse aufgelöset, so daß also zu diesem Versuch 1920 — 128 = 1792 Theile christallinischer Kupfervitriol verbraucht worden waren: die über dem entstandenen gelbgrünen Niederschlage, oder dem arsenicirten Kupferkalch sich aufhellende Flüssigkeit war Farbenloß und neutral, enthielt aber doch eine unbedeutende Portion arsenicirtes Kupfer aufgelöset *).

E) Da

*) Das vollkommen neutrale arsenicirte Kupfer ist, obgleich schwer, jedennoch aber etwas im Wasser auflösbar, wenn man daher die Edulcoration allzuhäufig und mit zu vielem Wasser auf einmal vornimmt, so geht ein sehr beträchtlicher Theil des sehr schönen hellgrünen Niederschlages oder Farbe verlohren.

E) Da aus Versuch C erhellet, daß sich wirklich nicht mehr und nicht weniger als 1620 Theile Arsenikkalch mit dem Kali neutralisiret hat, so hat sich auch eben so viel mit dem in 1792 Theilen christallinischen Kupfervitriol enthaltenen Kupferkalch neutralisirt.

Nun sind in letzterem $\frac{1792\ (673{,}3 - 278{,}7)}{1000} =$

0,3946.1792 = 707,1 Theile Kupferkalch (9tes St. §. XVII, B) folglich ist 1620 : 707,1 = 1000 : 436,5 d. h. 1000 Theile gemeiner weisser Arsenik neutralisiren sich mit 436,5 Theilen Kupferkalch.

F) Da die Neutralität bey Zerlegungen der neutralen Arsenikleber mit andern neutralen Verbindungen ungekränkt bleibt (B) so stehen auch die Alkalien und Metalle in Hinsicht des Arsenikkalches in eben dem quantitativen Verhältniß untereinander als in Hinsicht der Neutralisirung mit Säuren (8tes Stück Lehrs. 2) Wo z. B. 1416 Theile Kupferkalch die Neutralität behaupten (9tes St. S. 127 die erste Zahlenreihe) kann solches nur von 614,6 Theilen Bittererde geschehen, (4tes Stück S. 101 Nr. 5 die dritte Zahlenreihe). Es ist demnach auch 1416 : 614,6 = 436,5 : 189,4 d. h. 1000 Theile weisser Arsenik neutralisiren sich mit 189,4 Theilen Bittererde.

G) Das Scheelische Grün, das aus der Zerlegung von zwey Pfund christallinischem Kupfervitriol, durch eben so viel Pottasche, welche sich mit 22 Loth reinen weissen Arsenik in Auflösung befindet, entstanden ist, kann auf keine Weise in allen seinen Theilen als arseni-

cirter Kupferkalch betrachtet werden, es ist vielmehr eine genaue Mischung aus letzterem und kohlensaurem Kupferkalch, daher es auch eine andre Farbe zeigt als die, welche dem reinen arsenicirten Kupferkalch eigen ist. um den ganzen Kupfergehalt in 2 Pfund christallinischen Kupfervitriol zu arseniciren, werden nach dem Verhältniß 1792 : 1620 (D) wenigstens ein Pfund und 25 Loth weisser Arsenik erfordert; da nun von letzterem nur 22 Loth verbraucht werden, so fällt ein Theil des Kupferkalches mit Kohlensäure verbunden, nieder, obgleich eine Menge Kohlensäure mit Aufbrausen entweichet.

Ueber die Tunkstein- oder Wolframsäure.

Darstellung reiner Wolframsäure, nebst der allgemeinen Bestimmung des Neutralitäts-Verhältnisses derselben zu den Alkalien und Metallen.

§. XVII.

A) In dem ersten Stück §. 66 u. f. ist ein Verfahren angezeigt, die Tunkstein- oder Wolframsäure aus dem Wolfram zu gewinnen, allein die genauere Untersuchung des gewonnenen Eductes lehret, daß es mit nichten als ganz reine Wolframsäure betrachtet werden kann, sondern daß es vielmehr ein mit Wolframsäure übersättigtes Kali ist. Wenn man dieses Educt zu wiederholtenmahlen mit schwacher Salpetersäure

siedet,

siedet, so verwechselt es seine weisse Farbe mit der gelben, welche letztere es auch nach dem Glühen behält; dem Lichte anhaltend ausgesetzt, gehet aber diese gelbe Farbe in das blaugrünliche über. Die Abgüsse der Salpetersaure enthalten mehr oder weniger Salpeter.

B) Um die Wolframsäure ganz rein zu gewinnen, wurden demnach mehrere Unzen der noch Kali bey sich führenden Wolframsäure (A) wiederholentlich mit verdünneter Salpetersäure dem Grade des Siedens ausgesetzt, und mit der Erneuerung der letztern so lange fortgefahren, bis der letzte Abguß durch Abdampfen keinen salinischen Rückstand ließ. Die auf solche Art behandelte Wolframsäure ward hernach geglühet, sie hatte beträchtlich am Gewicht verlohren.

C) Eine Menge der reinen Wolframsäure (B) mit zweymahl so viel reinem christallinischen Salpeter zusammen gerieben, und der erhöhetem Temperatur ausgesetzt, gab Dämpfe entweichender Salpetersäure, zuletzt floß die Mischung in dem Glühfeuer ruhig, und stellete nach der Erkaltung eine Masse dar, die sich nur zum Theil im Wasser auflösete, die Auflösung trübte sich, wenn Säuren hinzugemischt wurden, mit Absetzung einer weissen erdförmigen Masse, diese war dem unauflösbaren Rückstande gleich; aus beyden ließen sich durch Digestion mit Salpetersäure die reine Wolfram-Säure (B) wieder gewinnen.

D) Die reine Wolframsäure mit dreymal so viel Salpeter auf vorige Art behandelt, lieferte eine im Wasser leicht und in allen Theilen auflösbare Mischung,

die Auflösung zeigte die vorhin (C) erwähnten Erscheinungen.

E) Eine bestimmte Menge reiner Wolframsäure mit kohlensaurer Bittererde und Wasser dem Hitzgrade des Siedens ausgesetzt, brachte weder die Kohlensäure zum völligen Entweichen noch irgend eine Neutralität zu Stande: Wurde aber ein aus der Bittererde entstandenes neutrales Salz mit der mittelsalzigen Auflösung (C) gemischet, so zeigte sich alsbald ein weisser Niederschlag, welcher aus neutraler wolframsaurer Bitter-Erde bestund; die Neutralität herrschte in der Mischung. Eben diese Umstände ereigneten sich mit der kohlensauren Kalcherde.

F) Aus Versuch C und D ergiebt sich auf synthetischen Wege die Richtigkeit des (A) behaupteten Satzes von der Reinheit der Wolramsäure. Versuch (E) zeigt ganz deutlich, daß die Wolframsäure sich unmittelbar nicht füglich mit Bittererde neutralisiren lasse, wenn letztere mit Kohlensäure in Verbindung ist; die Ursache ist leicht einzusehen. Nicht nur die Bittererde und die Wolframsäure, sondern auch die neutrale Verbindung aus beyden ist im Wasser sehr schwer auflöslich, da nun dieser Umstand der Vervielfältigung der Berührungs-Punkte sehr entgegen, und überdem die Verwandschaft zwischen der Bittererde und der Wolframsäure eben nicht sehr groß ist, so wird die Verbindung sehr erschweret. In Hinsicht der Kalcherde hat es eben diese Bewandniß.

G) 880 Theile kohlensaure Kalcherde, welche 0,558 Erdenmasse enthielt, wurden größtentheils mit Salpetersäure vermittelst erhöheter Temperatur neutralisirt, es ward absichtlich (um der Neutralität gewiß zu seyn) ein kleiner Rückstand gelassen, der ausgesüßet und getrocknet in 86 Theilen kohlensaurer Kalcherde bestand. Die klaren Abgüsse vermischte man mit dem neutralen wolframsauren Kali in solcher Menge, daß noch ein großer Theil Wolframsäure zur Entstehung des Tunksteines hätte wirken können. Die Mischung trübete sich alsbald, sie ward dem Grade des Siedens ausgesetzt, sodann aber in gelinder Wärme beynahe bis zur Trockene abgedunstet *) hierauf wieder im Wasser aufgelöset, und der Rückstand vollkommen von allen salzigen Theilen durch Aussüßen befreyet; er war ganz weis, vollkommen locker, wog getrocknet 904 geglühet aber 836 Theile. Die wasserhellen Abgüße waren vollkommen neutral, setzten durch Abdunsten keinen Niederschlag, und enthielten nichts als gemeinen Salpeter mit etwas neutralem wolframsauren Kali (D).

 H) Aus

*) Verschiedene vermittelst der Zerlegung durch die doppelte Wahlverwandtschaft sich erzeugende im Wasser schwer oder gar nicht auflösbare neutrale Verbindungen, z. B. die citronsaure Kalcherde, scheiden sich erst durch eine höhere Temperatur vollkommen ab, daher das angezeigte Verfahren vorzüglich in stöchiometrischer Hinsicht öfters unumgänglich nothwendig ist.

H) Aus vorigem Versuch ergiebt sich, daß ein bloß getrockneter künstlicher Tunkstein noch $\frac{904-836}{904}$ =0,07 oder 7 Procent Wasser enthalte. Suchet man das elementare Verhältniß der Grundstoffe in dem vollkommen neutralen wasserfreyen Tunkstein, so ist solches nach den (G) gemachten Angaben kein andres als 836—0,558 (880—86): 0,558 (880—86) = (836—0,558.794):0,558.794=(836—443):443 =393 : 443 = 1000 : 1127,2 d. h. 1000 Theile Wolframsäure neutralisiren sich mit 1127,2 Theilen Kalcherde, und bilden den neutralen Tunkstein.

I) Wenn sich ein neutrales tunksteinsaures Salz mit andern neutralen Salzen zerlegt, so herrschet Neutralität in der Mischung (E) beyde neuentstandene Produkte sind ebenfals neutral, mithin finden hier die Bedingungen des Lehrsatzes 4tes St. S. 66. statt. Die alkalischen Salze, Erden und Metallkalche behaupten folglich während ihrer Neutralisirung mit gleich großer (oder determinirender) Menge Wolframsäure eben das quantitative Verhältniß gegen einander als sie in Hinsicht andrer Säuren behaupten: Es lassen sich demnach die übrigen Neutralitätsverhältnisse der Wolframsäure aus einem einzelnen und denjenigen die von andern Säuren bekannt sind, leicht finden. So ist z. B. (4tes St. S. 101. Nr. 5. die dritte Zahlenreihe) 793,2 : 614,6 = 1127,2 : 873,4 d. h. 1000 Theile Wolframsäure, die sich mit 1127,2 Theilen Kalcherde neutra-

neutralisiren, können mit 873,4 Theilen Bittererde die Neutralität behaupten.

K) Wenn der Wolframkalch der Auflösung und Neutralisirung mit Säuren nicht so hartnäckig wiederstrebte, so würde sich dessen sp. Lebensstoffung eben so wie die des Arseniks und des Wasserbleyes finden lassen. Bey diesen Umständen bleibt nichts als die Reduction zu Metall und wiederholte Verkalchung übrig. Da es aber fast unmöglich ist, einen in ein Stück geflossenen Wolframkönig zu gewinnen, so ist auch dieser Weg in der Stöchiometrie bis jetzt nicht zu empfehlen: Mithin müssen wir auf die Ausforschung der sp. Lebensstoffung des Wolframs noch so lange Verzicht leisten, bis sich ein sicherer Weg dazu finden wird.

Ueber die quantitative Ordnung, welche die metallischen Säuren und der Arsenikkalch behaupten, wenn sie sich mit einem alkalischen oder metallischen Grundstoffe neutralisiren. Die specifische Neutralität dieser Grundstoffe wächset in arithmetischer Progression.

§. XVIII.

A) Daß die alkalischen Erden und metallischen Kalche, wenn sie sich mit irgend einer der metallischen Säuren neutralisiren, eine quantitative Ordnung befolgen, kann sehr leicht dargethan werden, indem überall gehörigen Ortes erwiesen worden, daß jene Grund-

stoffe, wenn sie sich mit erwähnten Säuren neutralisiren und als determinirt betrachtet werden, eben dasselbe quantitative Verhältniß untereinander behaupten als wenn ihre Neutralität mit andern Säuren bewirkt wird; es findet demnach bey den metallischen Säuren, wenn sie determinirend sind, eben die quantitative Ordnung wie bey andern Säuren in Hinsicht der Grundstoffe statt die mit ihnen in Neutralität stehen können; die hierdurch entstehenden Neutralitätsreihen werden wir noch in der Folge verzeichnen.

B) Gegenwärtig wollen wir untersuchen, ob nicht etwann die metallischen Säuren und der gemeine weisse Arsenik welcher ebenfalls unter das Säuregeschlecht gehört, eine quantitative Ordnung befolgen, wenn sie sich mit gleich großer (oder determinirender) Menge irgend eines Grundstoffes neutralisiren. Um diese Untersuchung mit der gehörigen Schärfe führen zu können, ist es am zweckmäßigsten die Neutralitätsverhältnisse zwischen erwähnten Säuren und der Bittererde zu wählen, weil hier die Zahlen welche die Säuremasse anzeigen, am grösten ausfallen müssen; wie man sich aus den bisher bereits dargestelleten Neutralitätsreihen (z. B. 4tes St. S. 97. Nr. 2.) unwiedersprechlich überzeugen kann. Eben deshalb wählte man zur Berechnung der Neutralitätsverhältnisse aus andern gegebenen, in diesen Abhandlungen überall solche Exempel, die von der Bittererde entlehnt sind. Wir wollen diese Verhältnisse jetzt zusammen stellen.

C) a) Das Neutralitätsverhältniß zwischen der Chromiumsäure und der Bittererde ist wie 1000 : 447,1 (§. IV. B.)

b) das zwischen Wasserbleykalch und Bittererde ist 1000 : 274,8 (§. VIII. B.)

c) eben dies zwischen Arsenikſäure und Bittererde 1000 : 298,2 (§. XIV. C.)

d) das zwischen dem Arsenikkalch und Bittererde 1000 : 189,4 (§. XVI. F.)

e) das Neutralitätsverhältniß zwischen der Wolframsäure und der Bittererde 1000 : 873,4 (§, XVII. I).

f) Man setze die Bittererdenmasse in jedem dieser fünf Verhältnisse = 1000, so ist

447,1 : 1000 = 1000 : 2237
274,8 : 1000 = 1000 : 3639
298,2 : 1000 = 1000 : 3353
189,4 : 1000 = 1000 : 5285
873,4 : 1000 = 1000 : 1144

g) Ordnet man die Zahlen für die Säuremasse nach ihrer Größe, so ist

für die Wolframsäure	1144
— — Chromiumsäure	2237
— — Arsenikſäure	3353
— den Wasserbleykalch	3639
— — weissen Arsenikkalch	5285

h) Eine geometrische Progression, wie bey andern Säuren, findet unter diesen Zahlen nicht statt, man mag noch so viel Vergleichungen anstellen

und

und so gar der Richtigkeit der Verhältnisse beträchtliche Gewalt thun wollen. Man versuche demnach ob eine arithmetische Progression vorhanden sey: In dieser Absicht prüfe man die Unterschiede zwischen den Säuremassen; diese sind

2237 — 1144 = 1093
3353 — 2237 = 1116
3639 — 3353 = 286
5285 — 3639 = 1646

i) Dividirt man nun den ersten Unterschied mit 4 so ist der Quotient 273, der zweyte mit 4 dividirt giebt 279 der vierte hingegen mit 6 dividirt zeigt 275 als Quotienten. Wenn demnach eine in allen Differenzen grade aufgehende Zahl vorhanden seyn soll, so muß sie zwischen 273 und 286 enthalten seyn.

k) Ohne an den Verhältnissen zu künsteln oder dieselbigen an ihrer Richtigkeit zu beeinträchtigen, nehme man die Differenz zwischen 5285 und 3353 nehmlich 1932 und die zwischen 3353 und 1144 d. i. 2209, dividire erstere durch 7 und letztere durch 8 so erhält man im ersten Falle 276 im zweyten aber 277 zum Quotienten: Man wähle 276 so ist

1144 + 0.276 = 1144
1144 + 4.276 = 2248
1144 + 8.276 = 3352
1144 + 9.276 = 3628
1144 + 15.276 = 5284

l) Diese Zahlen weichen von den durch Versuche und den auf Lehrsätze gestützten Calcul aufgefundenen, wo man die unbedeutenden Brüche weglassen müssen so wenig ab, daß weder die praktische noch die theoretische Richtigkeit der Verhältnisse beeinträchtiget wird: Die größte Abweichung findet sich bey 2248 in Vergleich mit 2237 diese Abweichung beträgt aber nur $\frac{11}{2248}$ das ist noch nicht ein halbes Procent, die übrigen Abweichungen sind noch weit geringer.

m) Nun bleiben die Säuremassen die sich mit gleich großer Menge irgend eines Stoffes nach den Bedingungen des Lehrsatzes 4tes Stück S. 66. neutralisiren immer in einerley (geometrischem) Verhältnisse; wird demnach das erste Glied der Reihe größer, so wird es auch in eben dem Verhältnisse der Unterschied der Glieder; setzt man also 1144 = a und 276 = b, so behalten a und b immer einerley Verhältniß gegen einander, man mag statt der Bittererde einen neutralisirenden Stoff setzen, welchen man will; mithin entstehet folgende Reihe, welche als eine allgemeine Form geltet:

Wolframsäure	a + ob
- - - - -	a + 1b
	a + 2b
	a + 3b

Chromium-

Chromiumsäure	a	+	4b
- - - - -	a	+	5b
- - - - -	:		:
	:		:
Arsenikſäure	a	+	8b
Waſſerbleyſäure	a	+	9b
- - - - -	:		:
	:		:
	:		:
Arſenikkalch	a	+	15b
	:		:

Wie groß a und b ſeyn müſſe, wenn ſich die Säuremaſſen mit 1000 Theilen irgend eines neutraliſirbaren Stoffes in Neutralität ſetzen, läßt ſich aus den bisher bekannt gewordenen Verhältniſſen leicht berechnen: Wir wollen uns jetzt nicht damit beſchäftigen, ſondern künftig dieſe Verhältniſſe in einer beſondern Tabelle darſtellen.

11) Die Neutralitätsreihe, welche durch die metalliſchen Säuren gebildet wird, unterſcheidet ſich in Hinſicht der Progreſſionsordnung ſehr auffallend von den durch unmetalliſche Säuren gebildeten Reihen: Letztere gehen in geometriſcher Progreſſion fort, erſtere die wir vor uns ſehen aber in arithmetiſcher. Dies leitet uns auf eine beſondre Analogie. Bekanntermaßen hat jedes Geſchlecht Grundſtoffe ſeine eigene quantitative Ordnung in der Neutralität. Die unmetalliſchen Säuren gehen in geometriſcher Ordnung fort und zwar die Kohlenſtoff und (ſogenannten) Waſſerſtoffhalti-

gen

gen mit Exponenten welche grade Zahlen sind, hingegen sind die Exponenten der übrigen ungrade Zahlen. Die Erden bilden eine arithmetische Progression in ungraden Zahlen, die (Aftererden oder) metallischen Kalche hingegen eine dergleichen in der gewöhnlichen Zahlenordnung. Die Lebensstoffungen der unmetallischen Grundstoffe gehen in Triangularzahlen fort, dahingegen die der metallischen nicht nur in der gewöhnlichen Zahlenordnung fortgehen, sondern auch ihren quantitativen Character nicht durch einen Multiplicationsfactor sondern durch den Divisor erhalten. Nun befolgen die metallischen Säuren eine arithmetische Progression; bedenkt man nun daß deren Metalle größtentheils nicht nur mit Säuren, sondern als Kalche auch mit Alkalien und Metallen neutralisirbar, folglich gewissermaßen zwischen Alkalien und Säuren das Mittel halten, so ist es nicht zu verwundern, wenn auch ihre quantitative Ordnung gewissermaßen das Mittel hält, d. h. daß sie zwar als Säuren eine Progression wie die übrigen Säuren bilden, daß aber diese Progression nicht geometrisch, sondern wie bey Alkalien und Metallen, die sich mit Säuren neutralisiren, arithmetisch ist.

o) Es ist höchst wahrscheinlich daß in dieser Reihe die Factoren die Unterschiede der Glieder nach der gewöhnlichen Zahlenfolge 0, 1, 2, 3, 4, 5 u. s. w. wachsen, denn es läßt sich keine andre Zahlenord-

nung

nung ungekünstelt angeben, welche 0, 4, 8, 9 und 15 allein als Gliede enthielte: Man nimmt daher mit Recht die gewöhnliche Zahlenfolge an, und findet diese statt, so sind auch eine beträchtliche Menge, nehmlich eilf vacante Glieder vorhanden, welche auf Besetzung entweder durch bekannte oder noch zu entdeckende Metalle warten, deren Kalche einer Neutralität mit Alkalien und Metallen oder wohl gar einer Umänderung zu vollkommenen Säuren fähig sind: Vielleicht spielen noch einige bekannte Metalle eine solche Neutralitätsrolle wie der gemeine Arsenikkalch der Wolfram und Wasserbleykalch.

Ueber das Tellur (Tellurium.)

Neutralitätsverhältniß dieses Metalles mit Säuren und specifische Lebensstoffung desselbigen als Bedingung der Möglichkeit seiner Auflösung.

§. XIX.

A) Das Tellur (Tellurium) ist ein von dem Herrn Prof. Klaproth in dem Siebenbirgischen sogenannten weissen Golderze (Aurum paradoxum, metallum problematicum) desgleichen in dem Schriftgolde oder Charaktergolde (Aurum graphicum) entdecktes, und benanntes Metall (Chym. Annal. von Crell 1786 B. 1. S. 91. u. f.)

B) Um

B) Um dieses Metall rein zu gewinnen, werden nach Herrn Klaproth die so rein als möglich von der Gangart abgesonderten Erze fein zerrieben, mit sechsmahl so viel Salzsäure übergossen, erwärmet, und nach und nach halb so viel Salpetersäure hinzugemischet, wobey jedesmahl ein starker Angriff statt findet, und die Auflösung des Erzes mit Hinterlassung der wenigen Quantität beygemengt gewesener Gangart sehr leicht erfolget. Die Auflösung wird filtrirt und nur mit so viel Wasser verdünnet, bis sich eine Trübung zu zeigen anfängt, hierauf mit so viel entkohlensäuerten Kali vermischt, daß der dadurch entstandene weisse Niederschlag ganz verschwindet, und an dessen Stelle entweder nichts oder blos ein anders gefärbter Niederschlag übrig bleibt, (welcher in den von Herrn Klaproth untersuchten Erzen aus Eisen und Gold bestand) die abgeklärte Flüssigkeit samt den Aussüßungswassern werden mit Salzsäure behutsam neutralisirt, wobey ein weisser Niederschlag entstehet, (der sich in überflüßig zugemischter Salzsäure wieder auflöset, daher die größte Behutsamkeit bey der Neutralisirung des Kali erforderlich ist) dieser Niederschlag wird ausgesüßet getrocknet, mit fettem Oele zu einem Teige gerieben, in eine kleine Retorte mit angefügter aber nicht verklebter Vorlage geschüttet, und bis zum Glühen gebracht; es entstehet in der Retorte ein etwas später als Bley fließendes und in dieser Temperatur schon flüchtiges Metall, welches sich dieser Eigenschaft zufolge, zum Theil an das Gewölbe der Retorte anlegt, nach dem Erkalten derselben aber größtentheils

in einem Stück zusammengeschmolzen auf dem Boden ruhet, und eine reine metallisch glänzende christallinische Oberfläche zeigt. Es ist spröde, von beynahe zinnweisser Farbe, gradblätterigem starkspiegelndem Bruche und leicht zerreiblich: seine sp. Schwere ist 6,115; Auf glühenden Kohlen entzündet es sich mit lebhafter lichtblauer am Rande grünlicher Flamme, wobey es unter Verbreitung eines grauweissen Rauches, und eines mäßigen etwas unangenehmen Rettichgeruches verdampfet. Von Queckſilber wird es sehr leicht verquicket, und mit Schwefel geschmolzen vererzet es sich zu einer bleyfarbenen Masse.

C) Ein kleines Stück reines Tellurmetall *) ward in kleinere Stücke zertheilet, und mit mäßig starker Salpetersäure übergossen, es geschah ein heftiger Angriff, das Metall wurde größtentheils aufgelöset, ein geringer Theil desselbigen aber erschien in verkalchtem Zustande, als kleine weisse Stückchen, die sich erst alsdann nachdem sie zerrieben waren, in Salpetersäure auflöseten **). Die Auflösungen welche wasserhelle waren

*) Diese und die nachfolgenden in stöchiometrischer Absicht veranstalteten Versuche bin ich dadurch zu unternehmen im Stand gesetzt worden, daß Herr Klaproth mir mit zuvorkommender Güte einen Vorrath von beynahe 5 Quentchen dieses so seltenen Metalls zur stöchiometrischen Untersuchung überlieferte.

**) Das Metall verkalchte sich also auch auf Kosten der Salpetersäure hier geschwinder als es von der Säure aufgelöset werden konnte; eine Erscheinung, die sich unter gewissen Umständen bey mehreren Metallen ereignet.

waren, wurden zusammengemischt und mit so viel kohlensaurem Ammoniak vermischt, bis die Flüssigkeit trübe zu werden anfing, und sich durch Schütteln nicht mehr ganz aufhellete; das Aufhellen ward nunmehr durch einen Tropfen Salpetersäure zu Stande gebracht, so daß die Mischung die aus salpetersaurem Tellur und ammoniacalischem Salpeter bestand, vollkommene Neutralität zeigte.

D) Die neutrale salpetersaure Tellurauflösung zeigte folgende Erscheinungen (die größtentheils bereits von seinem Entdecker bemerkt worden).

a) Mit Alkalien gemischt, entstehet ein weisser Niederschlag, welcher sich nicht nur in Salzsäure und Vitriolsäure, sondern auch in entkohlensäuertem Kali auflöset.

b) Mit Schwefelleber ein sehr dunkelbrauner Niederschlag.

c) Mit Galläpfeltinktur ein isabellfarbener Niederschlag.

d) Zink und Kupfer fällen das Metall aus der Auflösung im reguliniſchen Zustande. (Dies erfolgt auch nach Herrn Klaproth in dem salzsaurem Tellur durch Zinn und Spiesglanz, Eisen fället es ebenfalls aus allen Säuren metallisch).

e) Mit neutraiem phosphorsaurem Kali entstehet ein weisser Niederschlag, die sich aufhellende Flüssigkeit behauptet die Neutralität.

f) Mit neutralem arsenikſauren Kali kommt ebenfalls ein weiſſer Niederſchlag zum Vorſchein, und die Miſchung bleibt neutral.

g) Das neutrale chromiumſaure Kalt bringet einen hellgelben Niederſchlag zuwege, wobey die Neutralität der Miſchung ebenfalls ungekränkt bleibt.

h) Die neutrale waſſerbleyſaure Bittererde (§. VIII. A) bringt einen perlfarbnen Niederſchlag hervor, wobey die Miſchung ihre Neutralität behauptet.

i) Das neutrale phosphorſaure, arſenikſaure, chromiumſaure und waſſerbleyſaure Tellur, ſind demnach ſehr ſchwer im Waſſer auflösbare Körper.

E) 240 Theile reines fein zerriebenes Tellurmetall wurden mit wäſſeriger Salpeterſäure die nur 0,213 mächtig war übergoſſen und der mittleren athmoſphäriſchen Temperatur überlaſſen, die Auflöſung geſchahe langſam aber vollkommen, ſo daß kein weiſſer Kalch zurückblieb. Die klare Flüßigkeit ward nunmehr mit Waſſer verdünnet und mit ſo viel einer wäſſerigen Auflöſung des kohlenſauren Ammoniaks nach und nach vermiſcht bis keine Trübung mehr erfolgte; bey jeder Trübung entwich zugleich die Kohlenſäure. Der entſtandene weiſſe Niederſchlag wurde hinreichend ausgeſüßet, (wobey zu bemerken, daß er ſich nach mehrmaligen Ausſüßungen immer geſchwinder ſenkte und einen kleinern Raum einnahm,) nach gelinder Trocknung wog derſelbe 289 Theile; er ward in einer kleinen Phiole bis zum Glühen erhitzt, hierdurch entfernten ſich Waſſerdünſte, der metalliſche Kalch floß in einen blaßſtrohgelben

Klumpen

Klumpen von strahligem Gefüge zusammen, lösete sich nach Erkaltung der Phiole von dem Glase rein ab und wog nunmehr nur $284\frac{1}{2}$ Theile. Die gesammleten Abgüsse welche ammonicalischen Salpeter enthielten, wurden abgedunstet und nicht nur mit Säure sondern auch mit kohlensaurem Ammoniak geprüfet, allein es sonderte sich hierdurch eben so wenig ein Niederschlag ab, als sich durch das Abdunsten gezeigt hatte; die Flüssigkeit enthielt nichts als den ammoniacalischen Salpeter, welcher auch durch die Ruhe in sehr schöne Christalle anschoß.

F) Der bloß getrocknete Tellurkalch führt noch $\frac{289{,}0 - 284{,}5}{289} = \frac{45}{2890} = 0{,}015$ oder etwan $1\frac{1}{2}$ Procent Wasser bey sich, welche er durch das Glühen verliehrt: Er enthält keine Kohlensäure, daher das beständige Aufbrausen, wenn er aus seiner Neutralität mit andern Säuren durch kohlensaure Alkalien gesetzt wird; der geglühete löset sich nachdem er sehr fein zerrieben worden, vermittelst erhöheter Temperatur leicht wieder in Säure auf.

G) Die $284\frac{1}{2}$ Theile geglüheter Tellurkalch (E) wurden mit fetten Oehle in einer tarirten kleinen langhalsigen Phiole nach und nach bis zum Glühen erhitzt, das Tellur ward vollkommen hergestellet, es hatte sich aber nur ein geringer Theil über den Bauch der Phiole bis an den Anfang des Halses sublimirt; die Phiole wog nach dem Erkalten 241 Theile mehr als vorhin, und als das Tellurmetall nach Zerbrechung der Phiole ge-

 sammlet

sammlet wurde, wog selbiges einige schwächliche Theilchen die zu fest am Glase hingen, abgerechnet, 239 Theile.

H) Die Erscheinungen welche D angezeigt worden, lehren, daß das Tellur unter den Bedingungen der Lehrsätze 4tes St. S. 66 und 8tes St. Lehrs. 1. u. f. stehe; mithin ist die wirkliche Gewichtszunahme, welche das Metall während seiner Auflösung in Salpetersäure auf Kosten dieses Auflösungsmittels erhält, nehmlich 284,5 — 240 = 44,5 die Lebensstofmenge, welche 240 Theile metallisches Substrat als Bedingung der Möglichkeit ihrer Auflösung in jeder Säure bedürfen: Es ist aber 240 : 44,5 = 1000 : 186. Nun setze man nach Anleitung 9tes St. §. XXIV. $\frac{Au}{a + xb} = \frac{439000}{705 + 68x} = 186$, so ist $439000 = 705.186 + 186.68x$ und $\frac{439000 - 705.186}{186.68} = x = 24,3$ wofür man ohne Bedenken $x = 24$ setzen kann: Es ist alsdenn $\frac{Au}{a + 24b} = \frac{439000}{705 + 24.68} = 188$, d. h. 1000 Theile Tellurmetall bedürfen um sich mit Säuren zu neutralisiren, 188 Theile Lebensstof als Bedingung der Möglichkeit dieser Erscheinung und die specifische Lebensstoffung dieses Metalles besetzt das Glied $\frac{Au}{a + 24b}$ in der Lebensstoffungsreihe der Metalle 9tes St. §. XXIV. S. 109.

I) Da

I) Da die sp. Lebensstoffung des Tellurs das Glied $\frac{Au}{a + 24b}$ in vorerwähnter Reihe besetzt, so ist offenbar daß es auch das hiermit correspondirende Glied $a + 24b$ in den Reihen 9tes St. §. XXVII. S. 126 und 127 besetzen müsse; mithin lässet sich die Menge metallischen Substrates womit sich 1000 Theile jeglicher Säuremasse neutralisiren leicht berechnen; z. B. 1000 Theile Salzsäuremasse neutralisiren sich mit $a + 24b = 985{,}4 + 24.95 = 3265{,}4$ Theilen Tellursubstrat, welches letztere 613,7 Theile Lebensstof hinzu bedarf: 1000 Theile Salpetersäuremasse hingen mit $498{,}8 + 24.48{,}1 = 1653{,}2$ Theilen Tellursubstrat wozu 310,7 Theile Lebensstof erforderlich sind; und 1000 Theile Vitriolsäuremasse treten mit $705 + 24.68 = 2337$ Theilen Tellursubstrat in Neutralität, wozu der Beytrit von 439 Theilen Lebensstof nöthig ist.

K) Eine besondre Erscheinung bringt (wie sein Entdecker zuerst bemerkt) das Tellurmetall mit der (wenig Wasser bey sich führenden) Vitriolsäure (vollkommenen Schwefelsäure) hervor: Wenn man in eine Menge von ohngefehr einige Loth gewöhnliche concentrirte farbenlose Schwefelsäure nur einige Gran Tellurmetall schüttet, so wird die Säure während das Metall sich auflöset schön Carmoisinroth gefärbt: Durch Vermischung mit Wasser wird das Metall verkalcht wieder abgeschieden. Da der durch Alkalien von der Salpetersäure abgeschiedene Tellurkalch sich in der Schwefelsäure vollkommen auflöset und sich alsdenn durch Mischung mit

Wasser nicht mehr abscheidet, da ferner eben diese Auflösung erfolgt, wenn einer Mischung von Tellur und Schwefelsäure etwas Salpetersäure zugesetzt wird, so ist das Metall in obiger Erscheinung nicht in dem Grade entbrennstoffet oder gelebensstoffet, als wenn es vollkommene Auflösung und Neutralität mit der Schwefelsäure eingehet *)

Darstellung der Reihe welche die sp. Lebensstoffung aller bis jetzt bekannten Metalle (mit Ausnahme des Wolframs) als Bedingung ihrer Auflösung und Neutralisirung mit Säuren enthält.

§. XX.

In §. I. H, und M ist die sp. Lebensstoffung des Goldes und der Platina berichtiget, und §. III. G; IX.

*) Höchstwahrscheinlich neutralisiret sich der Tellurkalch so wie der Arsenik, Wasserbley- und Wolframkalch mit Alkalien: Der kleine Vorrath dieses Metalles, dessen nach angestelleten Versuchen bleibenden Rest ich wegen der so großen Seltenheit dieses Stoffes dem Herrn Entdecker in natura retradire, erlaubte mir nicht deshalb Versuche anzustellen, weil diese wahrscheinlich von der Art seyn möchten, daß sich das Metall nicht füglich ohne die größten Schwierigkeiten wieder gewinnen lassen würde. Genau angestellte stöchiometrische Versuche dürften alsdenn diesem metallischen Kalche noch eine vacante Stelle in der Neutralitätsreihe §. XVIII, C, m anweisen.

G; IX. L, XI. C; XV. R; XIX. H sind die sp. Lebensstoffungen des Chromiums, Molybdäns, Titans, Arseniks und Tellures aufgefunden, wenn sie sich mit Säuren neutralisiren. Wir sind demnach im Stande die Reihe in Hinsicht der uns bisher bekannt gewordenen Metalle (mit Ausnahme des Wolframs) vollständig darzustellen, und jedem Metalle seine Stelle in der quantitativen Ordnung anzuweisen. Was die Größen A, u, a und b bedeuten, ist uns bereits aus §. XXIV des 9ten Stückes bekannt. Das Molybdän ist durch Φ, das Chromium durch Xϱ, das Titan durch Ti, das Tellur durch Te, und der Arsenik wie gewöhnlich durch ⚮ bezeichnet. Die Zahlen sind Decimalbrüche, weil hier die Masse des metallischen Substrates A = 1,0000 angenommen worden.

♂	$\frac{Au}{a + ob} = 0{,}6227$
☿	$\frac{Au}{a + 1b} = 0{,}5680$
♂	$\frac{Au}{a + 2b} = 0{,}5220$
♃	$\frac{Au}{a + 3b} = 0{,}4830$
♀	$\frac{Au}{a + 4b} = 0{,}4494$
Xϱ	$\frac{Au}{a + 5b} = 0{,}4202$

♂	$\frac{Au}{a+9b} = 0{,}3333$
. .	. . . . . .
. .	. . . . . .
♃	$\frac{Au}{a+14b} = 0{,}2650$
☉	$\frac{Au}{a+15b} = 0{,}2546$
♅	$\frac{Au}{a+16b} = 0{,}2449$
☽☉	$\frac{Au}{a+17b} = 0{,}2354$
. .	. . . . . .
Ti	$\frac{Au}{a+20b} = 0{,}2123$
. .	. . . . . .
☿	$\frac{Au}{a+22b} = 0{,}1994$
. .	. . . . . .
Te	$\frac{Au}{a+24b} = 0{,}1880$
. .	. . . . . .
. .	. . . . . .
♄	$\frac{Au}{a+29b} = 0{,}1640$
. .	. . . . . .
. .	. . . . . .

∞ Au

⚯	$\frac{Au}{a+32b}$	=	0,1523
. .	. . .		. . .
. .	. . .		. . .
♄	$\frac{Au}{a+36b}$	=	0,1392
. .	. . .		. . .
☽	$\frac{Au}{a+38b}$	=	0,1335
. .	. . .		. . .
. .	. . .		. . .
. .	. . .		. . .
. .	. . .		. . .
. .	. . .		. . .
Φ	$\frac{Au}{a+64b}$	=	0,0869
. .	. . .		. . .
. .	. . .		. . .
. .	. . .		. . .
☿	$\frac{Au}{a+70b}$	=	0,0803

Seit der Zeit als man 9tes St. S. 111. die Hoffnung åußerte, daß wohl noch mehrere Metalle entdeckt werden wůrden, sind bereits zwey neue, nehmlich das Chromium und das Tellur entdeckt worden (und Herr Klaproth scheinet abermahls die Spuhr eines neuen zu verfolgen).

verfolgen). Dies und der Umstand daß in vorstehender Reihe so viel*) vacante Glieder befindlich sind, macht die 9tes St. S. 111. geäußerte Meynung immer wahrscheinlicher, nehmlich, daß das Metallen-Geschlecht in der Natur an Individuen weit zahlreicher als je ein Geschlecht andrer Grundstoffe sey.

Darstellung der Reihen specifischer Neutralitäten aller bisher bekannten Metalle (mit Ausnahme des Wolframs) in Hinsicht der Vitriolsäure, Salzsäure und Salpetersäure.

§. XXI.

Nach Complettirung der Reihe specifischer Lebensstoffungen der Metalle als Bedingung der Möglichkeit ihrer Auflösung und Neutralisirung mit Säuren, ist man nun auch im Stande, die Reihe specifischer Neutralitäten derselben mit Säuren vollständiger zu machen. Hiebey ist nur zu bemerken, daß die determinirende Säuremasse überall = 1 angenommen worden und mithin die Neutralitäten außer den wenigen Einheiten noch in Decimalbrüchen ausgedrückt sind.

Nr. 1.

*) Die Lebensstoffungen der Metalle wenn sie entweder als Säuren erscheinen oder in Säuren unauflösbar werden, können hier nicht mit aufgeführt werden, weil sie weder unter die Bedingung der Reihen gehören, noch auch dem Gesetz nach welcher die Reihe wächset oder annimmt, auf keinerley Weise entsprochen.

Nr. 1.

Verzeichniß der metallischen Substrate	Form oder allgemeiner Ausdruck der quantitativen Ordnung specifische Neutralitäten metallischer Substrate	Specifische Neutralität der metallischen Substrate für jede der nachstehenden drey Säuren, deren Masse = 1 ist.		
		+⊖~ wo a = 0,705 b = 0,068	+⊖ wo a = 0,9854 b = 0,0950	+◐ wo a = 0,4988 b = 0,0481
♂	a + 0b	0,705	0,9854	0,4988
☿	a + 1b	0,773	1,0804	0,5469
♂	a + 2b	0,841	1,1754	0,5950
♁	a + 3b	0,909	1,2704	0,6431
♀	a + 4b	0,977	1,3654	0,6912
Xϱ	a + 5b	1,045	1,4604	0,7393
♃	a + 9b	1,317	1,8404	0,9317
☊	a + 14b	1,657	2,3154	1,1722
☉	a + 15b	1,725	2,4104	——
♃	a + 16b	1,793	2,5054	1,2684
☽☉	a + 17b	1,861	2,6004	—— *)
Ti	a + 20b	2,065	2,8854	1,4608
☋	a + 22b	2,201	3,0754	1,5570
Te	a + 24b	2,337	3,2654	1,6532
☌	a + 29b	2,677	3,7404	1,8937
☍	a + 32b	2,881	4,0254	2,0380
♄	a + 36b	3,153	4,4054	2,2304
☽	a + 38b	3,289	4,5954	2,3266
Φ	a + 64b	5,057	7,0654	3,5772
☿	a + 70b	5,465	7,6354	3,8658

Nr. 2.

*) Da es keine reine Verbindung zwischen diesen Metallen und der Salpetersäure giebt, so ist die Neutralitätszahl derselbigen sowohl hier als in Nr. 2. hinweggelassen worden.

Nr. 2.

Verzeichniß der metallischen oder Afterkalche (oder Aftererden)	Form oder allgemeiner Ausdruck der quantitativen Ordnung sp. Neutralitäten der metallischen Kalche (oder Aftererden)	Specifische Neutralität der metallischen Kalche (oder Aftererden) für jede der Nachstehenden drey Säuren, deren Masse = 1 ist.		
		+ ⊕ wo	+ ⊖ wo	+ ◑ wo
		a = 0,705	a = 0,9834	a = 0,4988
		b = 0,068	b = 0,0950	b = 0,0481
		u = 0,439	u = 0,6137	u = 0,3107
♂	u + a + 0b	1,144	1,5991	0,8095
☿	u + a + 1b	1,212	1,6941	0,8576
♂	u + a + 2b	1,280	1,7891	0,9057
♁	u + a + 3b	1,348	1,8841	0,9538
♀	u + a + 4b	1,416	1,9791	1,0019
Xϱ	u + a + 5b	1,484	2,0741	1,0500
♃	u + a + 9b	1,756	2,4541	1,2424
☌	u + a + 14b	2,096	2,9291	1,4829
☉	u + a + 15b	2,164	3,0241	——
24	u + a + 16b	2,232	3,1191	1,5791
☽☉	u + a + 17b	2,300	3,2141	——
Ti	u + a + 20b	2,504	3,4991	1,7715
☋	u + a + 22b	2,640	3,6891	1,8677
Te	u + a + 24b	2,776	3,8791	1,9639
♅	u + a + 29b	3,116	4,3541	2,2044
☌☌	u + a + 32b	3,320	4,6391	2,3487
♄	u + a + 36b	3,592	5,0191	2,5411
☽	u + a + 38b	3,728	5,2091	2,6373
Φ	u + a + 64b	5,496	7,6791	3,8879
⚹	u + a + 70b	5,904	8,2491	4,1765

Die

Die Neutralitätsreihen der Metalle welche durch Determinirung der übrigen stöchiometrisch bearbeiteten Säuren entstehen, sollen künftig nach Entwickelung der quantitativen Neutralitätsverhältnisse der Phosphorsäure, auf eine allgemeine Art, vermittelst der Form und Besetzung der Zahlengrößen welche den Buchstaben a, b und u jedesmahl zugehören, verzeichnet werden; da denn jeglicher aufmerksamer Leser in den Stand gesetzt seyn wird, die Zahlenverhältnisse selbst aufzusuchen. Gegenwärtige Reihen Nr. 1 und Nr. 2 sind bloß des Beyspiels wegen vollständig verzeichnet worden. Zugleich füge ich die Bemerkung bey, daß in den hier vorkommenden Verbindungen die Neutralität bisweilen unmittelbar nur sehr schwer, bey einigen sogar nur mittelbar und ebenfalls nur mit Schwierigkeit erreicht werden kann, dahin gehören z. B. die Verbindungen der Salpetersäure mit Eisen, Spiesglanz, Zinn und Arsenik; die Verbindungen der Vitriolsäure mit Spiesglanz, Zinn, Arsenik und noch einige andre. Unter dem Ausdruck **unmittelbar** verstehe ich **hier**, die Auflösung eines Metalles oder dessen Kalches in Säure; **mittelbar** bedeutet hingegen **hier**, wenn um die vollkommene Neutralität zu erreichen, der Ueberschuß der Säure durch ein Alkali hinweggenommen werden muß.

Ueber die quantitative Ordnung, welche die Substrate der determinirten (sich mit gleich großer Menge eines Grundstoffes neutralisirenden) Massen oder specifischen Neutralitäten der Salpetersäure, Vitriolsäure, Salzsäure und Flußspathsäure befolgen; durch diese Ordnung wird die sp. Lebensstoffung der Flußspathsäure bekannt, und besetzt ein bisher vacantes Glied in der Triangular-Zahlenfolge sp. Lebensstoffungen unmetallischer verbrennlicher Urstoffe.

§. XXII.

A) Die sp. Neutralitäten der Salpetersäure, Vitriolsäure, Salzsäure und Flußspathsäure bilden wie 4tes St. §. XXXII, D Nr. 2 und 3 angezeigt ist, eine geometrische Progression; nehmlich cd^0, cd^3, cd^5, cd^7, wo letzteres Glied die Salpetersäure bedeutet. Es fragt sich ob hier nicht noch eine Ordnung in Hinsicht auf die Substrate dieser sp. Säuremassen obwalte: Da man zur Untersuchung quantitativer Verhältnisse nach stöchiometrischen Grundsätzen jederzeit die größten Zahlen wählen muß, die sp. Neutralitäten dieser Säuren aber in Ansehung der Bittererde größer als in Vergleichung mit der Schwererde, Strontianerde und Kalcherde sind, so wählet man billig die erste Zahlenreihe 4tes St. §. XXXII, D Nr. 2. Es ist daselbst gegen 1000 Theile Bittererdenmasse.

Fluß-

Flußspathsäure cd^{0} *) $= 696{,}4(1{,}1854)^{0} = 696{,}4$
Salzsäure $cd^{3} = 696{,}4(1{,}1854)^{3} = 1160{,}0$
Vitriolsäure $cd^{5} = 696{,}4(1{,}1854)^{5} = 1630{,}0$
Salpetersäure $cd^{7} = 696{,}4(1{,}1854)^{7} = 2290{,}4$

B) Man suche die Substratenmasse, welche in den drey letztern Säuremassen befindlich ist, so findet man nach 9tes St. §. XXVIII. A in der daselbst verzeichneten Reihe sp. Lebensstoffungen verbrennlicher unmetallischer Urstoffe **).

für die gemeine (oder unvollkommene) Salzsäure $\frac{1160.1000}{1000+2571} = \frac{1160000}{3571} = 324{,}9$

für

*) Der Ausdruck d^{0} oder die Nullete Potenz von d ist bloß der Ordnung wegen gebraucht worden; es ist überall $a^{0} = b^{0} = d^{0} = 5^{0} = 7^{0} = 1$, d. h. die Nullete Potenz einer Größe ist gleich 1 oder der Einheit.

**) Eigentlich können wir keinen Urstoff ganz frey darstellen, er ist entweder wenigstens mit Wärmestoff in Verbindung, oder wir haben ein mit Brennstoff verbundenes Substrat vor uns. Da nun weder der Wärmestoff noch der Brennstoff die Masse eines Körpers empirisch vermehrt, so behalten in meiner Sprache die Massen, in so fern sie übrigens unzerlegbar sind, den Namen Urstoff, wenn sie auch nicht Wärmestoffs- oder Brennstoffsfrey dargestellet werden können. Nach dieser Deduction ist der Audruck verbrennlicher Urstoff zu rechtfertigen; er enthält keinen Widerspruch.

für die Vitriolsäure $\frac{1630.1000}{1000+1381} = \frac{1630000}{2381} = 684,6$

für die Salpeters. $\frac{2290,4.1000}{1000+3880} = \frac{2290400}{4880} = 469,4$

Wenn man 684,6 durch 469,4 und diese Zahl wiederum durch 324,9 dividirt, so erhält man 1,4584 und 1,4449 zu Quotienten, nimmt man zwischen beyden die mittlere geometrische Proportionalzahl oder $(1,4584 \cdot 1,4449)^{\frac{1}{2}} = 1,4516$ so wird man diese Substratmassen auf folgende Art ordnen können:

für die gemeine Salzsäure $224,5(1,4516)^1 = 325,9$
für die Salpetersäure $224,5(1,4516)^2 = 473,1$
für die Vitriolsäure $224,5(1,4516)^3 = 686,7$

Der höchste Unterschied in den Zahlen 325,9; 473,1; 686,7 und den Zahlen 324,9; 469,4 und 684,6 ist, auf das ganze berechnet, noch bey weitem kein Procent, folglich so geringe, daß er nicht in Erwägung genommen zu werden verdienet.

C) Es ist offenbar, daß man die aufgefundenen Substrate nunmehr auch auf diese Art ordnen kann:

— — — — $224,5(1,4516)^0 = 224,5$
für die gemeine Salzsäure $224,5(1,4516)^1 = 325,9$
für die Salpetersäure $224,5(1,4516)^2 = 473,1$
für die Vitriolsäure $224,5(1,4516)^3 = 686,7$

betrachtet man diese Reihe mit Aufmerksamkeit und vergleichet sie sowohl in Ansehung der quantitativen, als auch der qualitativen (oder Verwandtschafts-) Ordnung mit der Reihe sp. Neutralitäten (A) so zeigen sich folgende sehr merkwürdige Umstände:

a) Die

a) Die Reihe sp. Neutralitäten der Säuremassen (A) gehet in geometrischer Progression fort, wobey die Potenzen 0, 3, 5, 7 ungrade Zahlen sind; die Reihe ihrer Substrate aber bestehet in einer geometrischen Progression, deren Potenzen in der gewöhnlichen Zahlenordnung 0, 1, 2, 3 zunehmen.

b) Die Verwandtschaftskraft der Säuren gegen den mit ihnen in Neutralität getretenen Grundstoff richtet sich nicht nach den Säuremassen, denn obzwar die Flußspathsäure und Salzsäure von der nachfolgenden Vitriolsäure und Salpetersäure aus ihren neutralen Verbindungen getrieben werden, und die Masse der Flußspathsäure kleiner als die der Salzsäure, auch diese hinwiederum kleiner als die der beyden letztern ist, so wird jedennoch die an Masse viel grössere Salpetersäure von der in dieser Hinsicht weit kleinern Vitriolsäure vertrieben.

c) Die Verwandtschaftskraft der Salzsäure, Salpetersäure und Vitriolsäure gegen den neutralisirbaren Stoff richtet sich hier augenscheinlich nach der Größe der Substrate der Säuren, denn das Substrat der Vitriolsäure ist das gröste, nach ihm folgt das der Salpetersäure und zunächst das der Salzsäure, eben so und zwar bey gleicher Temperatur in Ansehung der Wirksamkeit mit den Zahlen in Analogie wird eine Säure durch die andre abgeschieden.

d) In der Reihe der Substrate welche eine quantitative Verwandtschaftsordnung der Säuremassen darstellet, scheinet es hinter dem Substrat der Salzsäure (wenn nicht mehrere, doch wenigstens) noch ein Glied, für das Substrat einer solchen Säure zu geben, die allen vorhergehenden an Verwandtschaftskraft nachstehet.

e) Die Reihe sp. Neutralitäten der Säuremassen (A) berechtiget zu der Untersuchung, ob das Glied 225,5(1,3516)° oder die Zahl 224,5 nicht etwa dem qualitativ unbekannten Substrate der Flußspathsäure zugehöre, da letztere durch alle vorhergehende in Ansehung der Wirksamkeit nach der Analogie der Substraten-Zahlen ausgeschieden wird.

D) Um die Untersuchung zu welcher wir (C, e) berechtiget sind, anzustellen, bleibt nichts übrig, als die sp. Lebensstoffungsreihe unmetallischer verbrennlicher Urstoffe (9tes St. §. XXVIII, A) nochmals zu betrachten; in dieser Reihe sind noch drey vacante Glieder, nämlich: $a+3b = 1738$, $a+6b = 2095$ und $a+15b = 3166$ für solche unbekannte verbrennliche Urstoffe vorhanden; besetzte nun die specifische Differenz zwischen dem Substrat 224,5 und der Flußspathsäuremasse 696,4 eines dieser vacanten Glieder, so wäre auch nichts gewisser, als daß das erwähnte vacante Substrat 224,5 der sp. Neutralität der Flußspathsäure zugehöre, und hierdurch würde das quantitative Verhältniß zwischen dem uns qualitativ unbekannten

kannten Substrat zum Lebensstoff in der Flußspathsäure auf einmal bekannt. Die specifische Differenz zwischen 224,5 und 696,4 aber ist, wenn das Substrat = 1000 gesetzt wird $\frac{(696,4-224,5)1000}{224,5} = \frac{471,9.1000}{224,5}$ $= \frac{4^{-}19000}{2245} = 2102$. Nun differiret diese sp. Differenz 2102 von dem Gliede $a + 6b = 2095$ der vorhin erwähnten Reihe nur um 7 und im ganzen bloß um $\frac{7}{2095} = 0,0033$ welches nicht einmal der dritte Theil eines Prozentes ist, folglich als nichts betrachtet werden muß.

E) Die specifische Lebensstoffung des uns qualitativ unbekannten Substrates der Flußspathsäure besetzt also ein zugleich durch die sp. Lebensstoffung einer unvollkommenen Säure besetztes folglich bisher noch für eine vollkommene Säure vacantes Glied in der nach Triangularzahlen wachsenden Reihe specifischer Lebensstoffungen unmetallischer verbrennlicher Urstoffe; die Verwandtschaften der obgenannten vier Säuren (A) gegen den neutralisirbaren alkalischen Stoff richten sich nicht nach der Größe der Säuremassen, sondern vielmehr nach der Größe der Substraten *) Massen:

*) Bemerkungswerth ist es, das auch die Flüchtigkeit dieser vier Säuremassen, d. h. ihre Verwandtschaft zum

Beyde Massen bilden eine geometrische Progression, allein die Ordnung ihrer Potenzen ist verschieden.

Inzwischen hangen diese beyden Reihen gewissermassen, von einander ab, indem das erste Glied der einen zum ersten Gliede der andern, nämlich die Flußspathsäure Masse zu der Masse ihres Substrates immer in einerley Verhältniß bleibt. Wenn daher das erste Glied in der sp. Neutralitätsreihe der Säuremassen nehmlich die Flußspathsäuremasse = c ist, so ist auch $\frac{1000c}{1000+2095} = \frac{1000c}{3095} = 0{,}323c$, und da der Exponent 1,4516 unveränderlich ist, so folgt, daß das zweyte Glied der Säuremassen-Reihe mit $\frac{1000}{1000+2571} = 0{,}281$ multiplicirt nehmlich $0{,}281\,cd^3 = 0{,}323c$ (1,4516) seyn müsse, und demnach $1{,}4516 = \frac{0{,}281\,cd^3}{0{,}323c} = \frac{0{,}281\,d^3}{0{,}323} = 0{,}870d^3$ sey. Man kann also die Reihe dieser sp. Substrate oder quantitative Verwandtschaftsreihe auch durch die Größen der Säuremassenreihe auf folgende Art ausdrücken $0{,}323c(0{,}870)^0d^0$, $0{,}323c(0{,}870)^1d^3$, $0{,}323c(0{,}870)^2d^6$; $0{,}323c(0{,}870)^3d^9$, wo die Substrate und zugleich die Verwandtschaften durch das Multiplicat des ersten Glie-

des

zum Wärmestoff, mit den Substratmassen vollkommen analogisch erscheinet, wovon man sich durch sehr einfache Versuche leicht überzeugen kann.

des in das Product der Potenzen von 0,870 und d^3 wachsen.

F) Diese Entdeckung*) lehret uns

a. Die Richtigkeit aller 9tes St. §. XXIII. vorgetragenen Sätze von vollkommener Lebensstoffung unmetallischer verbrennlicher Urstoffe.

b. Daß wir nicht Hoffnung haben noch viele dergleichen Urstoffe zu entdecken, denn die sp Lebensstoffungs-Reihe derselben zeiget nur noch zwey vacante Triangularzahlen nehmlich 3 und 15. Um mehr Deutlichkeit zu befördern wollen wir die vollständiger wordene Reihe sp. Lebensstoffungen verzeichnen, worinnen das Substrat der Flußspathsäure (welches man der Analogie zu folge, Flußspath-Schwefel nennen kann) durch das Zeichen ♎F ausgedrückt ist; die übrigen Zeichen behalten die Bedeutung wie 9tes St. §. XIII, A und das Substrat ist ebenfalls = 1000.

*) Auf diese Entdeckung führte mich die wissenschaftliche Neubegierde; ich wollte nehmlich bloß erfahren, wie groß die Substrate der sich specifisch neutralisirenden Massen der Vitriol-, Salpeter- und Salzsäure wären, als ich nun die Zahlen vor mir sahe, schienen sie mir so Progressionsförmig, dies trieb mich zu mehrerer Nachforschung an.

☉	a + ob = 1381 + 0.119 = 1381
☉SS ☿	a + 1b = 1381 + 1.119 = 1500
*	a + 3b = 1381 + 3.119 = 1738
△S ♂F	a + 6b = 1381 + 6.119 = 2095
☉☊S. ♃	a + 10b = 1381 + 10.119 = 2571
*	a + 15b = 1381 + 15.119 = 3166
☉☌	a + 21b = 1381 + 21.119 = 3880
☉☍	a + 28b = 1381 + 28.119 = 4713
♆▽	a + 36b = 1381 + 36.119 = 5665

c) Die strenge Richtigkeit der stöchiometrischen sowohl als der von dem verewigten Lavoisier angestelleten pneumatischen Versuche. Wenn man bedenkt, daß dieser große Scheidekünstler keine quantitative Ordnung ahnete, daß seine Resultate mit den stöchiometrisch aufgefundenen die bewundernswerthe Triangularzahlen-Ordnung bilden, daß die vacanten Glieder dieser Ordnung durch nähere Betrachtung solche Verhältnisse besetzt werden die durch Versuche vor sechs Jahren, also zu einer Zeit ausgeforschet wurden, da man noch nicht im Stande war, die schöne Ordnung zu ahnen, welche in der Verbindung der Urstoffe herrschet; wenn man ferner bedenkt, wie durch genaue Betrachtung der quantitativen Verhältnisse, Ordnungen

nungen, welche in gar keiner Verbindung zu stehen scheinen, so genau mit einander verkettet werden, wie wir hierdurch dem Ziele, die quantitativen Gesetze der Verwandtschaft kennen zu lernen und tiefer in das innere der Natur einzudringen, um viele Schritte näher kommen, so wird man wohl die Richtigkeit der Lavoisierschen pneumatischen Versuche eben so wenig bezweifeln können als die Richtigkeit der stöchiometrischen.

d) Daß die Stöchiometrie so wie andere Theile der Meßkunst der Auflösung solcher Aufgaben fähig ist, wo aus einigen gegebenen Größen die unbekannte Größe einer oder mehrerer Massen, deren Eigenschaften uns größtentheils unbekannt bleiben, gefunden wird: Schon sind zwey solcher Fälle vorhanden, nehmlich die Entwickelung der sp. Lebensstoffung der Flußspathsäure und der gemeinen Salzsäure; ihre Substrate können wir nicht einmal in Verbindung mit dem imponderablen Brennstoff, geschweige ganz frey darstellen, wir wissen von diesen Substraten weiter nichts, als daß sie in Verbindung mit Lebensstoff die uns bekannten Säuren liefern, ihre übrigen Eigenschaften kennen wir nicht; sie sind also in Hinsicht der Qualität für uns ein wirkliches x: Allein demohnerachtet waren wir im Stande die Quantität desselben zu bestimmen, so daß wir diese Substrate jetzt nur qualitativ aber auf keine Weise quantitativ als x oder unbekannt betrachten können. Vor

sechs Jahren bey Abdruckung des 4ten Stückes ahnete man nicht einmal die Auflösung solcher Aufgaben; es ist daher nicht unwahrscheinlich, daß sich in der Folge noch mehrere dergleichen finden werden.

e) Die Einschränkung oder Begrenzung der Reihe welche die specifische Neutralitäten der mehrerwähnten vier Säuren bilden (4tes St. §. XXXII. A. Nr. 2.) denn wenn man sowohl die Reihe sp. Neutralitäten der Säuremasse als auch die ihrer Substrate, es sey nun rückwärts oder vorwärts verlängert, so findet man kein Substrat mehr dessen specifische Differenz mit der Säuremasse ein Glied in der Triangular-Zahlenreihe sp. Lebensstoffungen unmetallischer verbrennlicher Urstoffe besetzte; mithin ist nicht zu erwarten daß die erwähnte Reihe sp. Neutralitäten der vier Säuremassen durch andre bisher noch nicht bekannte aus einem verbrennlichen Urstoffe entstehende Säuren ausgedehnet werden wird. Inzwischen folgt hieraus noch nicht, daß diese Reihe nicht durch Säuren ausgedehnt werden könne, die aus mehr als einem verbrennlichen Urstoffe entstehen.

f) Endlich führet uns diese Entdeckung noch auf den Satz, daß jede Gattung chymischer Grundstoffe nicht nur ihre eigne quantitative Neutralitätsordnung sondern auch ihre eigene quantitative Verwandtschaftsordnung habe; der Deduction dieses Satzes aber müssen wir eine besondre Betrachtung widmen.

Ueber

Ueber die Methode, Verwandtschaftsgrößen durch richtige Verhältnisse in Zahlen auszudrücken. Jede Gattung chymischer Grundstoffe befolgt ihr eigenes Gesetz der quantitativen Verwandtschaftsordnung, dessen Ausforschung bis jetzt vielen Schwierigkeiten unterworfen ist.

§. XXIII.

A) Die Bemühungen verschiedener Chymisten, um die Verwandtschaften in Zahlen auszudrücken, sind bekannt genug, allein eben so bekannt ist auch der bisher nicht glückliche Erfolg. Wenn auch angenommene Sätze durch eine große Menge Erscheinungen als allgemeine Wahrheiten gerechtfertiget zu werden schienen, so fand sich doch bey genauerer Untersuchung, daß die Zahl der den angenommenen Sätzen widersprechenden Erscheinungen noch weit größer war. Eine genauere Erörterung dieses für den gründlichen Naturforscher sehr wichtigen Gegenstandes wird demnach wohl hier nicht am unrechten Orte stehen; zumalen wir nun durch stöchiometrische Hülfsmittel eine zu dieser Erörterung hinreichende Menge ergiebiger Quellen gesammlet haben.

B) Die Mechanik lehret uns, daß die Kräfte in Bewegung gesetzter Körper sich, bey übrigens gleichen Umständen, wie die Massen verhalten. Da es nun eine beträchtliche Menge chymischer Erscheinungen giebt, wo die kleinere Masse der größern weicht, so war wohl keine Vermuthung mehr zu entschuldigen,

als diese, daß dies ein Gesetz der chymischen Verwandtschaften seyn könne; folglich verdienete auch jede Untersuchung dieser Art, sollte sie auch in Hinsicht einer Erweiterung des Erkenntnißkreises ganz fruchtlos abgelaufen seyn, auf keine Weise Tadel, sondern vielmehr den wärmsten Dank. Allein demohnerachtet würde man viele Trugschlüsse vermieden, und sich viele fruchtlos abgelaufene Versuche haben ersparen können, wenn man bedacht hätte, daß chymische Kräfte, wegen der Heterogenität, die zwischen chymischen und mechanischen Phänomenen herrschet, sich nicht ganz nach den Gesetzen der mechanischen Kräfte richten können. Deshalb erzeugten wir uns (angewandte Stöchiometrie §. LXXVIII) den Begriff eines Verwandtschafts-Factors oder Divisors, d. h. einer solchen Größe, welche durch Multiplication oder Division in die sich neutralisirende determinirte Masse eine den Verwandtschaftserscheinungen correspondirende Größe hervorbringt.

C) Um nun zu untersuchen, in wie ferne wir berechtiget sind, uns der Massengrößen zur Bestimmung der Verwandtschaftsgrößen zu bedienen, müssen wir folgende Tabelle genau betrachten, welche sich auf sogenannte einfache Wahlverwandtschaft beziehet. Die erste und zweyte Reihe ist nach gewöhnlicher atmosphärischer Temperatur auf nassem Wege, die dritte nach der näher an die des siedenden Wassers grenzende Temperatur, und die vierte, welche noch näher erklärt werden wird, nur allgemein verzeichnet.

Deter-

Determinirte sich neutralisirende Grundstoffe.

Metalle		Alkalien		Säuren		verbrennliche unmetallische Urstoffe	
Bezeichnung	Massengröße	Bezeichnung	Massengröße	Bezeichnung	Massengröße	Bezeichnung	Determinirte Masse des angezogenen Lebensstoffes
mit Salzsäure		**mit Vitriolsäure**		**mit Bittererde**			
☉	1,270	Schwererde	2,222	+⊕	1,227	△	3,880
☽	1,175	Strontianerde	1,392	+⊕~	1,630	◫	4,713
☿	0,985	Kalcherde	0,793	+F	0,696	⏄⊖	5,665
♀	2,315	Kali	1,604	Arsenikſäure	3,352	⏄△	1,381
♂	1,080	Natron	0,858	Bernſteinſäure	1,966	⏄◫	1,500
♃	4,405	Bittererde	0,614	+◫	2,290	△‡	2,571
♄	2,505	Ammoniak	0,672	+⊖	1,160	△‡	2,095
☿	3,740	Thonerde	0,525	+⏄	2,754	⏄F	
♁	1,840	**mit Salzsäure**		+⁜	2,407		
☌	4,025	Schwererde	3,119	+c	0,973		
☿	7,635	Strontianerde	1,866				
☽	4,595	Kali	2,255				
☉	2,410	Natron	1,206				
☽☉	2,600	Kalcherde	1,114				
		Bittererde	0,864				
		Ammoniak	0,944				
		Thonerde	0,738				

Anmerkung. Da die Schriftgüsse einiger gewöhnlichen chymischen Zeichen in der Druckerey nicht vorhanden waren, so sind die dadurch bezeichneten Stoffe namentlich abgedruckt worden.

Zu

Zu mehrerer Deutlichkeit bemerke ich, daß die Masse des determinirenden Elementes oder Stoffes, als der Vitriolsäure, Salzsäure, Bittererde und der unmetallischen verbrennlichen Urstoffe, 1,0 gesetzt worden. Die Ordnung, in welcher ein Stoff von dem andern vertrieben wird, ist aus des verewigten Herrn Gren systematischem Handbuch der gesammten Chymie entlehnt, jedoch in Ansehung der Verwandtschaftsreihe der Säuren gegen die Bittererde dasjenige geändert, was ich in der Erfahrung anders wahrgenommen habe. Die Zahlen sind aus den stöchiometrisch aufgefundenen Neutralitätsreihen genommen; in der Metallenreihe ist die hier immer gleich groß bleibende Lebensstoffmasse hinweggelassen worden, weil nach Herrn Gren angenommen wird, daß ein Metall das andre im regulinischen Zustande abscheide. Wenn auch in Ansehung der Grenschen Ordnung, nach welcher ein Stoff den andern abscheiden soll, hin und her noch etwas zu erinnern seyn möchte, so ist diese Ordnung doch größtentheils richtig, und zu unsrer gegenwärtigen Absicht brauchbar.

D) a) Betrachtet man zuförderst die Metallenreihe, so werden nicht nur kleine Massen durch größere (wie z. B. Spiesglanz, Wismuth, Kupfer und Zinn durch Bley), sondern auch größere durch kleinere (z. B. Gold, Silber, Queckſilber, Spiesglanz, Kupfer, Zinn und Bley durch Eisen) ausgeschieden, und es herrschet, was die Analogie der Massenzahlen mit den Verwandtschaftsgrößen

größen betrift, in der ganzen Reihe eine solche Disharmonie, daß wohl kein Sachkundiger auf den Gedanken gerathen kann, die Analogie in den bloßen Massenzahlen auffinden zu wollen. Könnte man sicher erweisen, daß das Gold nicht die Platina, sondern umgekehrt die Platina das Gold abschiede, so würde sich bey den vier edlen Metallen eine Analogie der Massen mit den Verwandtschaftsgrößen denken lassen; allein die Disharmonie bey den übrigen sowohl, als in der ganzen Reihe, wäre hierdurch auf keine Weise aufgehoben.

b) Vielleicht scheidet hier das sp. schwerere Metall das sp. leichtere, oder umgekehrt, aus? könnte man fragen; allein auch dieser Gedanke streitet mit der Erfahrung. Unter den vielen hier entgegenstehenden Fällen merke man nur, daß das Bley von dem weit sp. leichteren Eisen, und das Kupfer von dem sp. schwereren Bleye abgeschieden wird. Auch Producte und Quotienten aus sp. Schweren in Massen zeigen sich eben so disharmonisch mit den Verwandtschaftsgrößen.

E) Weit tröstlicher ist die Aussicht bey der Reihe der Alkalien; betrachtet man sie im Ganzen, so scheinet ebenfalls zwischen den Massen und den Verwandtschaftsgrößen eine sehr auffallende Disharmonie, und bey jeder Säure eine andre Ordnung zu herrschen, allein man bemerket:

a) daß

a) daß in der durch die Vitriolsäure determinirten Reihe bloß die Kalcherde eine andre Stelle, als in der durch die Salzsäure determinirten Reihe, einnimmt; bedenkt man nun, daß diese Erde, so wie die Schwererde und Strontianerde, mit der Vitriolsäure eine im Wasser sehr schwer auflösbare Verbindung darstellet, dahingegen die übrigen Alkalien *) mit erwähnter Säure, desgleichen alle Alkalien mit der Salzsäure, leicht im Wasser auflösbare Verbindungen bilden, so ergiebt sich hier alsbald ein hinreichender Grund, warum die Kalcherde in beiden Verwandtschaftsreihen eine verschiedene Stelle einnimmt. Wenn man die Verwandtschaftsreihen der Alkalien gegen andre Säuren betrachtet, so bringt die mehrere oder mindere Schwerauflösbarkeit des entstehenden Productes im Wasser bald bey dieser, bald bey jener **) alkalischen Erde eben dergleichen Abweichungen hervor.

b) Nun ist die Schwerauflösbarkeit eines Körpers nichts anders, als seine mindere Verwandtschaft gegen das Wasser; denn je mehr sich von einem Körper

*) Der neutrale Alaun gehört nicht in diese Neutralitätsreihe, daher kommt er hier ganz außer Betracht.

**) Unter den mannigfaltigen Fällen will ich bloß die zukersaure und die stark geglühete phosphorsaure Kalcherde in Erinnerung bringen, welche der Zerlegung durch Säuren mächtig widerstehen.

Körper in Wasser auflöset, desto größer ist die Kraft, womit das Wasser auf ihn wirkt, oder umgekehrt; mithin werden die einfachen Wahlverwandtschaften, die sich auf Neutralität beziehen, durch die Verwandtschaft der neutralen Producte zum Wasser sehr in die Augen fallend beeinträchtiget.

c) Wenn man in der Verwandtschaftsreihe der Alkalien die Erden von den Salzen trennet, so befolgen beide Gattungen gegen beide Säuren einerley Ordnung; wenn die Ordnung der Erden gegen andre Säuren hin und wieder abzuweichen scheinet, so hat dies in der Verwandtschaft des Productes gegen das Wasser seinen hinreichenden Grund (b). Da nun, je größer die Verwandtschaft, auch alsdann die sich neutralisirende Masse desto größer ist, so ist es möglich, daß bey alkalischen Erden unter sich selbst, und eben so bey alkalischen Salzen unter sich selbst, die Verwandtschaftsgrößen durch die Massenzahlen ausgedrückt werden können, nur muß hiebey wenigstens die Größe der Verwandtschaft neutraler Producte zum Wasser (b) mit in Rechnung gebracht werden.

F) Was die Verwandtschaftsreihe der Säuren betrift, so ist bereits oben (§. XXII. E) gezeigt worden, daß die vier in der Siedhitze flüchtigen, aus verbrennlichen unmetallischen Urstoffen entstehenden Säuren, was die Verwandtschaft derselben gegen einen

einzelnen Stoff betrift, sich nach der Größe der Substrate richte; hiebey kommt aber ebenfalls die Verwandtschaftsgröße der Producte gegen das Wasser in Betracht (b). Man ist demnach hier ebenfalls berechtiget, eine Gattung von der andern zu trennen, wie bey den Alkalien geschehen. Die Verwandtschaftsgrößen erwähnter vier Säuren können durch Potenzen der Massengrößen in die Potenz einer unveränderlichen Größe ausgedrückt werden, und stellen alsdenn folgende Progression: $0{,}323c(0{,}870)^{c}d^{c}$; $0{,}323c(0{,}870)^{1}d^{3}$; $0{,}323c(0{,}870)^{2}d^{6}$; $0{,}323c(0{,}870)^{3}d^{9}$, dar (§. XXII. E), welche bloß durch die Verwandtschaftsgröße der Producte zum Wasser beeinträchtiget werden kann. Der Ausdruck der Verwandtschaftsgrößen durch Massengrößen ist also hier nicht bloß möglich, wie bey jeder Gattung Alkalien (E, c), sondern er hat in Ansehung der Realität den Beweis für sich, der §. XXII. geführt worden. Ob nun die Verwandtschaftsgrößen aller Säuren, ohne Unterschied, gegen jeden einzelnen Stoff nach Abrechnung der Verwandtschaftsgröße der Producte gegen das Wasser sich wie die Größen der Substrate verhalten, oder ob die kohlenstoffhaltigen und aus zusammengesetzten Substraten bestehenden und hinwiederum die metallischen ein andres, und welches Gesetz sie befolgen, ist eine Frage, welche nicht eher beantwortet werden kann, als bis man hinreichende stöchiometrische Hülfsmittel hiezu gesammlet haben wird. Bis jetzt lässet sich darüber nicht einmal etwas vermuthen.

G) Be-

G) Betrachten wir die Verwandtschaftsreihe des Lebensstoffes gegen die verbrennlichen unmetallischen Urstoffe, so ist folgendes zu bemerken:

a) Man mag hier eine gleiche Temperatur so niedrig oder so hoch annehmen, welche man will, in welcher die Verwandtschaftsordnung statt finden soll, so ist unter keinerley Bedingung an eine Analogie der bloßen Massengrößen mit den Verwandtschaftsgrößen zu denken; auch findet hier keine Beeinträchtigung durch die Verwandtschaft der Producte oder Educte zum Wasser statt; denn die Urstoffe, so weit wir sie kennen (fünf derselben sind wir im Stande darzustellen), sind im Wasser fast unauflösbar, und die Verbindung der durch ihre Lebensstoffung entstandenen Producte mit Wasser gehet ohne Schwierigkeit von statten.

b) Es findet auch hier keine Absonderung von Gattungen statt, wie bey der Verwandtschaftsreihe der Säuren und Alkalien (E, F) statt fand; denn die unverbrennlichen unmetallischen Stoffe gehören, so wie die metallischen ihrerseits, nur zu einer Neutralitätsreihe *).

 H) Die

*) Man erlaube mir, den Ausdruck Neutralität auch bey den Lebensstoffungen zu brauchen; denn die Lebensstoffungen sind sowohl mit absoluten, als auch mit relativen Neutralitäten vollkommen analogisch.

H) Die Verwandtschaftsreihe der Lebensstoffungen der verbrennlichen unmetallischen Urstoffe hat also dies mit der Verwandtschaftsreihe der sich mit Säuren neutralisirenden Metalle gemein, daß sich keine Spuhr eines Gesetzes finden lässet, die Verwandtschaftsgrößen durch Massengrößen auszudrücken; eben die Bewandniß hat es, wenn man die Lebensstoffungsreihe der Metalle (§. XX) in dieser Absicht untersuchet. Hingegen ist in den Verwandtschaftsreihen der Alkalien und Säuren weit mehrere Aussicht vorhanden, die Verwandtschaftsgrößen durch Hülfe der Massen auszudrücken. Die Ursache dieser Verschiedenheit der Aussicht dürfen wir nicht weit suchen; sie fällt uns bey dem ersten Anblick der Verwandtschaftsart in die Augen. Wenn Alkalien durch Alkalien, und Säuren durch Säuren aus ihrer Neutralität gesetzt werden, und der abscheidende Stoff nicht in Neutralität ist, so ist, wenn man den überall einwohnenden Wärmestoff aus dem Spiele läßt, nur ein Verwandtschaftsunterschied, mithin im eigentlichen Sinne des Wortes eine einfache Wahlverwandtschaft vorhanden, folglich sind auch nur zwey Kräfte zu bestimmen nöthig, in so fern die übrigen Umstände, z. B. Temperatur und Verwandtschaft der Producte zum Wasser, nicht zu sehr von einander abweichen. Ganz anders aber ist es in den Neutralitätsreihen der Metalle gegen die Säuren und in den Lebensstoffungsreihen; hier spielen bey letztern der imponderable Brennstoff, und bey ersteren Brennstoff und Lebensstoff noch eine Neutralitätsrolle, mithin

sind

sind bey jedem Verwandtschaftsfalle der Lebensstoffungsreihe vier Kräfte, und bey jedem der metallischen Neutralitätsreihe wenigstens sechs Kräfte zu bestimmen, zu deren Bestimmung uns bis jetzt die Quellen weit mehr versiegen, als zu einer Bestimmung von zweyen Kräften. Mit einem Worte, die Verwandtschaftsfälle der Lebensstoffungsreihe gehören nicht zur einfachen, sondern zur doppelten, und die der metallischen Neutralitätsreihe gar zur drey- oder mehrfachen Wahlverwandtschaft.

I) So schwierig nun die Bestimmung der Kräfte in letzterwähnten Verwandtschaftsfällen sind, eben so schwierig ist sie auch aus eben dem Grunde bey jedem Falle, wo eine neutrale Verbindung durch die andre zerlegt wird, denn dies ist jederzeit eine wenigstens doppelte Wahlverwandtschaft.

K) Inzwischen müssen wir bey so bewandten Umständen die Hoffnung nicht auf ewig verbannen. Hätte man wohl vor sechs Jahren die Fortschritte voraussagen können, welche die Stöchiometrie bis jetzt gemacht hat? Wer wollte sich nun unterfangen, zu behaupten, daß wir nicht noch weiter in diesem Gebiete vorrücken, und der Natur noch mehrere Schleyer abziehen werden? Aus dem, was bisher erörtert worden, ergiebt sich, daß man fürs erste folgenden Quellen genauer nachspühren müsse, um in Bestimmung der Verwandtschaftsgrößen mehreres Licht zu gewinnen.

a) Die Wirkung verschiedener Temperaturen auf die Wahlverwandtschaften. Es ist bekannt genug,

daß die Wahlverwandtschaft durch Veränderung der Temperatur sogar negativ werden, d. h. die entgegengesetzte Zerlegung und Verbindung erfolgen kann. Ein Beyspiel liefern Glaubersalz und salzsaures Kali, schwefelsaures Kali (vitriolisirter Weinstein) und Küchensalz; erstere beide werden in der gewöhnlichen atmosphärischen Temperatur in letztere, diese hingegen in der Temperatur unter dem natürlichen Gefrierpunkt in erstere zerlegt.

b) Die specifische gebundene Wärme des Zustandes *) der sich auflösenden Körper oder Grundstoffe. Wenn die verschiedene Temperatur auf die Verwandtschaften wirkt, so ist offenbar, daß auch die sp. gebundene Wärme des Zustandes ihre Wirkung haben müsse; denn durch deren Verschiedenheit in verschiedenen Körpern entstehet während der Wirkung der Wahlverwandtschaften bald ein Freywerden, bald ein Binden des Wärmestoffs.

c) Die

*) Was specifisch gebundene Wärme des Zustandes ist, und daß sie, wenn nicht die größte Verwirrung entstehen soll, von der sp. freyen Wärme sorgfältig unterschieden werden muß, ist gehörigen Orts (reine Stöchiometri 2ter Abschnitt, oder Therminetrie Erkl. 19. u. f.) gezeigt worden; es giebt nicht nur eine sp. gebundene Wärme des gasartigen und flüßigen, sondern auch des festen Zustandes.

c) Die specifischen Schweren der Grundstoffe und die Größe der Attractionskraft der Theilganzen eines Körpers unter sich selbst. So heterogen auch eine Wahlverwandtschaft in Hinsicht einer bloß mechanischen Kraft ist, so stehen doch beide in dynamischem Verhältnisse gegen einander; es kann eine Wahlverwandtschaft oder chymisch wirkende Kraft = o (ja sie kann sogar negativ) werden, wenn ihr eine mechanische entgegengesetzt ist. Unter den vielen Fällen, wo die chymische Kraft durch eine mechanische beeinträchtiget wird, will ich nur an diejenigen erinnern, wenn ein getrockneter oder geglüheter Stoff (wie z. B. die Thonerde), der durch das Glühen weiter keine Veränderung seiner Grundmischung erfahren hat, der Auflösung hartnäckig widerstehet, da doch, wenn er eben aus der Auflösung abgeschieden worden, sich sehr leicht wieder auflösen lässet: desgleichen wenn die Chrystallisation eines Salzes öfters besser von statten gehet, indem man eine vollkommene Chrystalle desselben in die zum Anschuß geschickte Auflösung leget.

d) Jede Gattung quantitativer oder Massenverhältnisse. Hieher gehören also nicht nur die bereits ausgeforscheten Neutralitätsverhältnisse der Säuren gegen Alkalien und Metalle, und die Lebensstoffungs- oder Entbrennstoffungsverhältnisse, sondern auch die des Wassers gegen die in demselben auflösbaren Körper; letztere haben

einen sehr in die Augen fallenden Einfluß auf die übrigen Wahlverwandtschaften.

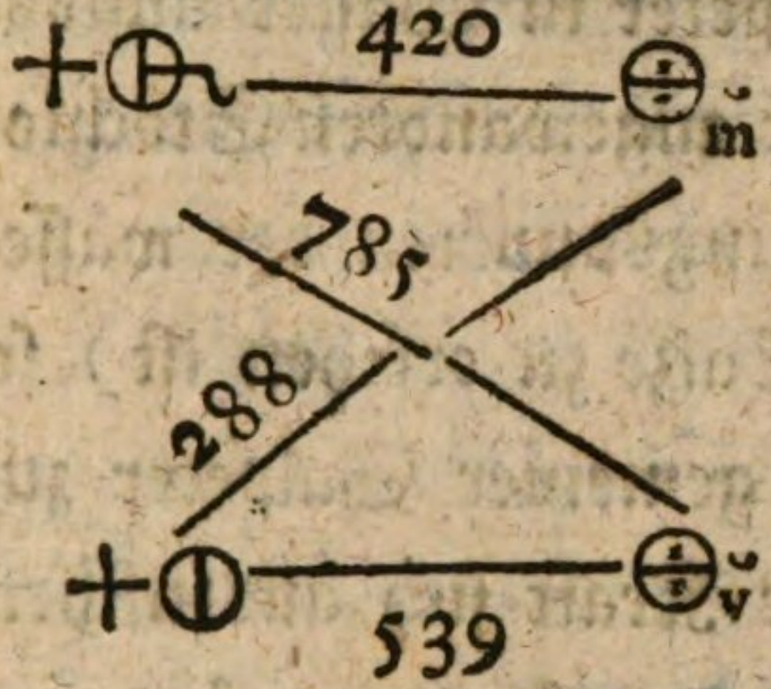
L) Um das, was so eben (K, d) gesagt worden, durch ein paar Beyspiele in Anschauung zu stellen, wollen wir folgende 4 Wahlverwandschaften, die mir so eben einfallen, zergliedern, in welchen sich das Glaubersalz mit gemeinen Salpeter (salpetersauren Kali) salpetersaurem Kalch, salpetersaurer Schwererde und salzsaurem Kali in gewöhnlicher athmosphärischer Temperatur zerlegen soll. Wir wollen hiebey annehmen, daß die Verwandschaften der Alkalien sich wie Massen, die der Säuren aber nach dem was §. XXII. erwiesen worden, wie die Substrate der Säuremassen verhalten. Nun ist nach den Neutralitätsreihen

Vitriolsäure zu Natron wie 1000: 858
— — — Kali — 1000: 1604
— — — Kalch — 1000: 793
— — zu Schwererde — 1000: 2222
Salpeters. zu Natron — 1000: 611 = 1405: 858
— — — Kali — 1000: 1142 = 1405: 1604
— — — Kalch — 1000: 564 = 1405: 793
— — zu Schwererde — 1000: 1580 = 1405: 2222
Salzsäure zu Natron — 1000: 1266 = 712: 858
— — — Kali — 1000: 2255 = 712: 1604

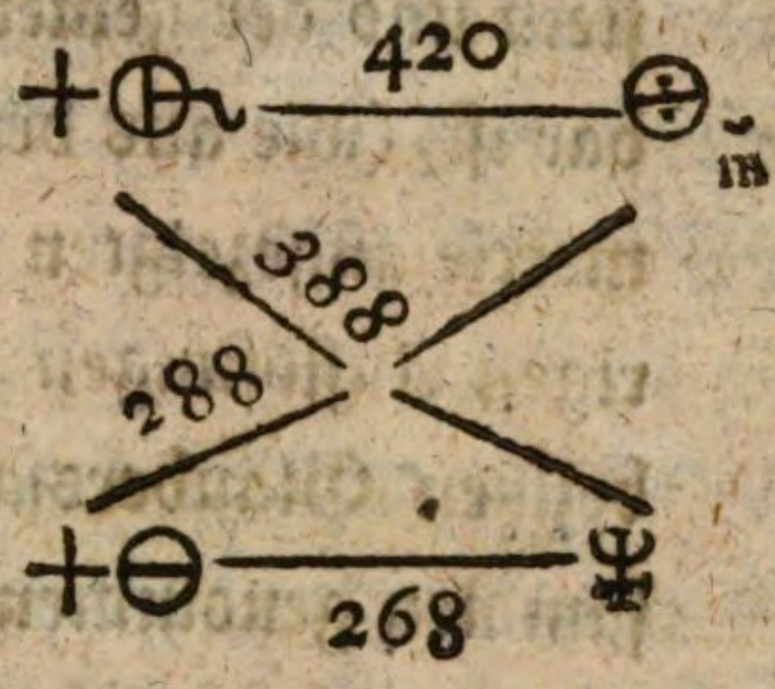
Ordnet man hier die Massen, wie es das Gesetz der Zerlegung durch die doppelte Wahlverwandtschaft erfordert und berechnet der geschehenen Annahme zufolge die Kräfte womit zwey und zwey Grundstoffe die Neutralität

tralität behaupten, so wird man Zahlen erhalten, die in folgenden Figuren angezeigt sind, wo die Grundstoffe um der Abkürzung willen durch die gewöhnlichen Zeichen angedeutet worden

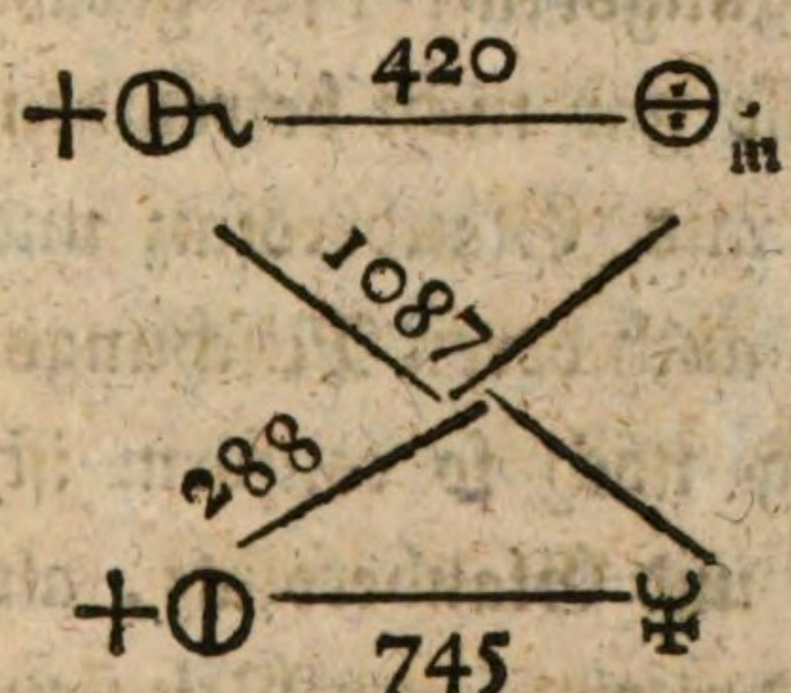
No. 1.



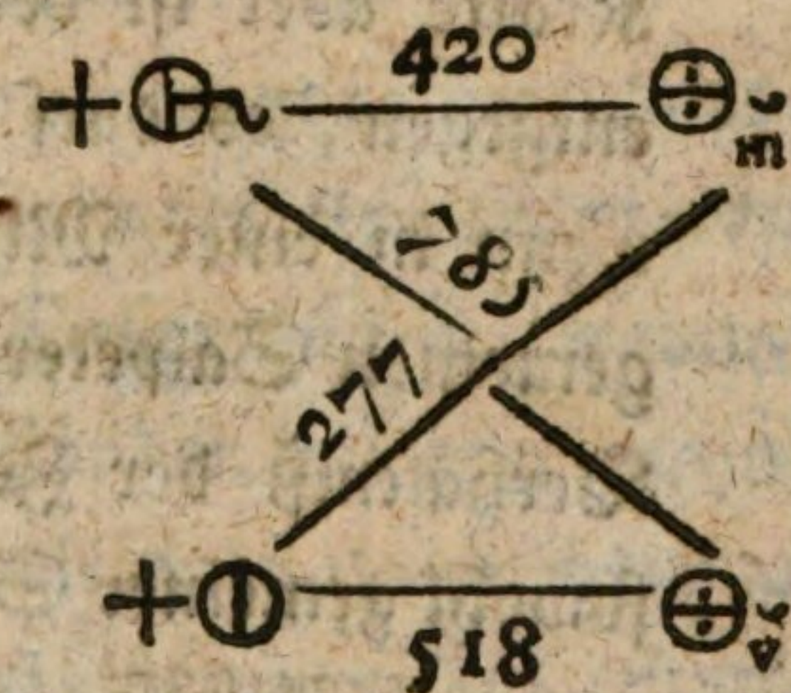
No. 2.



No. 3.



No. 4.



addirt man jedesmal die zwey wagrecht stehenden Zahlen, und vergleichet sie mit der Summa der schräge stehenden, so ergiebt sich

420+539= 959; 785+288=1073; 1073−959=+114
420+268= 688; 388+288= 676; 676−688=−12
420+745=1165; 1087+288=1375; 1375−1165=+210
420+518= 938; 785+277=1052; 1052− 938=+114

a) Der erste Fall zeigt also, daß Glaubersalz und gemeiner Salpeter sich mit einer Kraft von 114 in schwefelsaures Kali (vitriolisirten Weinstein) und cubischen Salpeter zerlegen; allein da das Glaubersalz in Ansehung seiner eigentlichen Masse kaum etwas mehr als der vitriolisirte Weinstein und der gemeine Salpeter in Wasser auflösbar ist, (wie aus den in der angewandten Stöchiometrie angezeigten Sättigungspunkten der wässerigen Auflösungen dieser Salze zu ersehen ist) so besitzen Glaubersalz und gemeiner Salpeter zusammen genommen, mehr Kraft sich auszuscheiden, als die übrigen beyden Salze zusammen genommen; der Unterschied dieser abscheidenden Kräfte aber ist der Zerlegungskraft 114 gerade entgegen; es darf uns also gar nicht befremden, wenn in einer Mischung aus Glaubersalz und gemeinen Salpeter, wenn auch deren Mischungs-Verhältniß der Zerlegung noch so conform ist, sowohl gemeiner Salpeter und Glaubersalz, als auch cubischer Salpeter und vitriolisirter Weinstein anschießen kann; denn hier kommt es sehr auf die Temperatur an, welche nicht nur die Chrystallisations oder abscheidende Kraft der Salze mannichfaltig verändert, sondern auch die Wahlverwandschaft sehr beeinträchtigen kann.

b) In dem zweyten Falle ist die zerlegende Kraft — 12 oder 12 verneinend, d. h. es könnte hier eigentlich keine Zerlegung statt finden, und es

sollte

sollte sich eher Gips mit cubischem Salpeter zerlegen. Allein, da der Gips so schwer im Wasser aufzulösen ist, so ist auch die Kraft, womit er aus der Auflösung sich abzusondern bestrebt, ungleich größer, als die aller übrigen Verbindungen zusammen genommen, mithin muß die Kraft, vermittelst welcher sich cubischer Salpeter und Gips abzuscheiden bestreben, die der übrigen beyden Salze weit übersteigen. Da nun der Unterschied dieser Abscheidungskräfte nicht anders als sehr groß seyn kann, und derselbige der kleinen Kraft — 12 entgegengesetzt ist, so ergiebt sich, wie hier eine beträchtliche bejahende Kraft entstehe, wodurch Glaubersalz und salpetersaurer Kalch in cubischen Salpeter und Gips zerlegt wird.

c) In dem dritten Fall ist die zerlegende Kraft + 210 oder bejahend 210; nun kommt die Unauflösbarkeit des Schwerspathes im Wasser hinzu, wodurch bey übrigens gleichen Umständen mit dem zweyten Falle der zur Zerlegung wirkende Unterschied der Kräfte, womit sich die Verbindungen vom Wasser zu trennen, bestreben, noch weit größer als in dem zweyten Falle ist; da dieser Kraftunterschied in Gesellschaft der zerlegenden Kraft + 210 zu einerley Zweck wirkt, so ist die Geschwindigkeit und die große Wirksamkeit in der Zerlegung leicht zu begreifen.

d) Endlich ist der vierte Fall noch zu erörtern übrig, hier ist die zerlegende Kraft bejahend 114, und

eben

eben so groß wie im ersten Falle. Nun ist in der gewöhnlichen athmosphärischen Temperatur der vitriolisirte Weinstein nicht so leicht im Wasser auflösbar als das Glaubersalz, hingegen sind Küchensalz und sylvisches Salz (salzsaures Kali) in dieser Hinsicht wenig von einander verschieden; folglich ist die Kraft, womit sich der vitriolisirte Weinstein und das Küchensalz, vom Wasser abzutrennen, bestreben, in dieser Temperatur größer als die Kraft womit die übrigen beyden Salze sich abzusondern bestrebt sind, mithin bleibt hier ein zur Zerlegung wirkender Kraftunterschied übrig, durch welchen jene positive oder bejahende Kraft 114 vergrößert wird, dahero leicht einzusehen, wenn die Zerlegung sehr wohl von statten gehet.

Ganz anders aber verhält es sich, wenn die Mischung sich in der Temperatur einige Grade unter dem Gefrierpunkt befindet; hier ist das Glaubersalz schwerer als der vitriolisirte Weinstein im Wasser auflösbar, da nun die übrigen beyden Salze was die Auflösbarkeit im Wasser betrift, auch in dieser niedrigen Temperatur nicht sehr von einander abweichen, so ist die Kraft womit sich Glaubersalz und sylvisches Salz abzuscheiden bestreben, größer als die, vermittelst welcher dies von den übrigen beyden Salzen geschiehet; der Unterschied dieser beyden Kräfte ist jener zerlegenden Kraft +114 entgegengesetzt; ist nun dieser Unterschied größer als letztere, so wird eine negative, nehmlich

das

das Gegentheil der vorigen Zerlegung befördernde Kraft vorhanden seyn, d. h. anstatt daß sich Glaubersalz und sylvisches Salz in vitriolisirten Weinstein und Küchensalz zerlegen, werden vielmehr letztere beyde in erstere zwey Salze zerlegt werden. Es ist folglich, wenn man auch nicht einmal in Anschlag bringet, daß die verschiedene Temperatur die Verwandtschaftsfälle umkehren könne, schon aus obiger Erörterung der Grund der Möglichkeit der Umkehrung des Verwandtschaftsfalles, welche in sehr erniedrigter Temperatur statt findet, deducirt.

M) Die Verwandtschaft der Körper zum Wasser kann wie vorhin gezeigt worden, viele Wahlverwandtschaften beeinträchtigen; allein wo der abscheidende Stoff mit dem abgeschiedenen gleiche Unauflösbarkeit im Wasser gemein hat, kommt jene Verwandtschaft außer Betracht; so würde man sich z. B. vergeblich bemühen, hierdurch nur einen einzigen Fall erklären zu wollen, wenn in der Verwandtschaftsreihe der Metalle (C) jedes aus seiner Auflösung durch ein vorhergehendes in metallischer oder reguliniſcher Gestalt ausgeschieden wird, denn das abscheidende ist in vorerwähnter Hinsicht dem abgeschiedenen gleich: Eben dies gelte von der sp. Lebensstoffungsreihe unmetallischer verbrennlicher Urstoffe.

N) Vergleichet man alles bisher gesagte unter einander, so ergiebt sich

a) daß

a) daß in den einfacheren Wahlverwandtschaften, worunter ich diejenigen in der C verzeichneten Tafel verstehe, jede Gattung neutralisirbarer Stoffe ihre eigenes quantitatives Verwandtschaftsgesetz befolge, denn es findet sich die Aussicht, die Verwandtschaftsgrößen bey den Alkalien durch die Massen, und bey den Säuren durch die Substrate auszudrücken; diese Aussicht findet aber weder bey den Metallen noch bey den unmetallischen verbrennlichen Urstoffen statt.

b) Daß ohnerachtet sich bey den Alkalien und Säuren die Aussicht findet, die einfachern Verwandtschaftsgrößen durch Massen und Substrate auszudrücken, diese Ausdrücke, wenn die Verwandtschaftsgrößen durch sie richtig bezeichnet werden sollen, sich zugleich auf andre Verwandtschaftsgrößen z. B. in Hinsicht auf den Wärmestoff (C; a und b) und auf die Verwandtschaft gegen das Wasser u. d. stützen müssen, mithin Funkzionen aus mehreren Verwandtschaften sind.

c) Daß bey den Metallen und den unmetallischen verbrennlichen Urstoffen der Ausdruck für die einfacheren Verwandtschaftsgrößen wahrscheinlich noch auf mehreren Umständen beruhe als bey den Alkalien und Säuren, und mithin der Ausdruck zusammengesetzter oder die Funkzion weit verwickelter ist als die vorhin (b) erwähnte.

d) Daß wenn die Ausdrücke für die einfacheren Verwandtschaftsgrößen erst richtig bestimmt sind,

die Ausdrücke für die zusammengesetztern leichter und richtig zu finden sind, obgleich hiebey ebenfalls Temperatur und Verwandtschaft gegen das Wasser in Anschlag gebracht werden muß.

ε) Aus allem diesen erhellet, daß in Ansehung der Bestimmung der Verwandtschaftsgrößen durch Zahlen für die Stöchiometrie oder chymische Meßkunst noch ein sehr großes Feld offen stehet, worinnen aber bis jetzt noch wenig gebahnte Wege sind.

Phosphorsäure.

§. XXIV.

A) Eine Menge reiner Phosphor wurde in einer geräumigen Phiole, deren langer Hals sich durch eine sehr enge Mündung endigte, mit reiner Salpetersäure, die etwa 25 Procent trockener Salpetersäure (Säuremasse) enthielt, übergossen, und der Digestionswärme nebst öftern Umschütteln, ausgesetzt; nach Verlauf von 24 Stunden wurde die Flüssigkeit von dem geschmolzen gewesenen Phosphor abgegossen, und durch neue Salpetersäure ersetzt; die Arbeit wiederholte man so oft, bis aller Phosphor verschwunden war. Die erhaltenen Flüssigkeiten wurden in einem tarirten tiefen porcellanenen Gefäß behutsam abgedunstet, dergestalt, daß die ganze die Consistenz eines Syrops angenommen habende Flüssigkeit den dritten Theil des Gefäßes ausfüllete, hierauf dies Gefäß in einem Schmelztiegel mit Sande umgeben.

umgeben, mit einer Stürze bedeckt, und dem nach und nach bis zum Glühen des porcellanenen Gefäßes verstärkten Feuer ausgesetzt. Nach Erkaltung des Gefäßes sahe dessen Gehalt einer geschmolzenen wasserhellen Glasmasse ähnlich, sie wog nicht völlig $2\frac{1}{2}$ mahl so viel als der in Arbeit genommene Phosphor *), zog sehr schnell die Feuchtigkeit der Luft an, und erhitzte sich heftig mit Wasser.

B) Die Masse lösete sich sehr leicht und vollkommen in Wasser auf, ein Rückstand, den das mit der Masse sich gesättigt habende Wasser nicht auflösete, zerfloß nach Abgießung der sehr sauren Flüssigkeit, ganz an der Luft, und stellete eine eben so saure Flüssigkeit dar, wenige Gran erdige Theile, welche Kieselerde zu seyn schienen, blieben zurück, und das wohl mit Wasser ausgespülte und getrocknete porcellanene Gefäß hatte nur wenige Grane am Gewicht verlohren und schien durch die damit vorgenommene Arbeit keine Veränderung erlitten zu haben.

C) Alle durch diese Verfahrungsart gewonnenen Flüssigkeiten, welche nichts als reine Phosphorsäure ent-

*) Es ist sehr unrichtig, wenn man der Phosphorsäure eine so große Feuerbeständigkeit zuschreibt, als ihr bisweilen in Lehrbüchern zugeschrieben wird, sobald sie helle glühet, verflüchtiget sie sich, obwohl nicht schnell; es zeigt sich ein Rauch der dem sehr ähnlich ist, welcher sich nach Verbrennung des Phospor eine Zeitlang wie ein Nebel erhält.

enthielte, wurden genau gesammlet, (wobey man sich des hinreichenden Abspühlens mit Wasser bediente) abermals in einem tarirten porcellanenen Gefäß bis zur Saftdicke abgedunstet, und der feuchten Luft noch zwey Tage ausgestellet, wodurch eine Flüssigkeit entstund, die der von selbst zerflossenen Phosphorsäure ziemlich an Stärke gleich war, ihr Gehalt an Säuremasse war 0,640 er wurde durch das Gewicht der sauren Flüssigkeit und das bekannte Gewicht der darin befindlichen trockenen Phosphorsäure bestimmt; die sp. Schwere der flüssigen Phosphorsäure war 1,618.

D) Durch Mischung dieser flüßigen Phosphorsäure mit etwas Wasser erhöhete sich die Temperatur noch ziemlich, es wurden verschiedene Mischungen derselben mit bestimmten Quantitäten Wasser veranstaltet, in die Temperatur welche vor der Mischung statt fand, gebracht, jedesmahl die sp. Schwere gewogen, und der Gehalt an Säuremasse bestimmt. Hierdurch ergaben sich folgende Resultate.

sp. Schwere der Flüssigkeit.	Gehalt an Säuremasse.
1,618	0,535
1,495	0,452
1,320	0,322
1,194	0,218
1,120	0,141

aus welchen nach §. XIII. folgende Mächtigkeitsgleichungen entstehen

$$x = \frac{1{,}543(m - 1{,}057)A}{m}$$

$$x = \frac{1{,}4325(m - 1{,}0233)A}{m}$$

$$x = \frac{1{,}308(m - 0{,}995)A}{m}$$

$$x = \frac{1{,}386(m - 1006)A}{m}$$

$$x = \frac{1{,}316(m - 1)A}{m}$$

Diese Gleichungen gelten wie bekannt zwischen ihren Grenzen; und vermittelst derselben ist nachfolgende Mächtigkeits-Tabelle für den Gehalt wässeriger Auflösungen der reinen Phosphorsäure berechnet.*)

*) Die letzten drey Gleichungen, insbesondre aber die letzten zwey weichen so wenig von einander ab, daß man in praktischer Hinsicht die eine statt der andern anwenden könnte, inzwischen hat man bey Berechnung der Tabelle jedennoch die Grenzen genau beobachtet.

Es enthalten 1000 Theile wässeriger Auflösung reiner Phosphorsäure

in der specifischen Schwere der Flüssigkeit	Theile Phosphorsäure-Masse	in der specifischen Schwere der Flüssigkeit	Theile Phosphorsäure-Masse
1,00	0,0	1,36	354,7
1,03	38,7	1,39	377,9
1,06	74,5	1,42	400,2
1,09	108,7	1,45	421,5
1,12	141,0	1,48	442,0
1,15	173,5	1,51	462,9
1,18	204,4	1,54	484,0
1,21	232,5	1,57	504,2
1,24	258,0	1,60	523,7
1,27	283,2	1,63	542,4
1,30	306,9	1,66	560,5
1,33	330,3	1,69	578,0

Neutrale Verbindungen zwischen Phosphorsäure und alkalischen Erden.

§. XXV.

A) Phosphorsaure Bittererde. 2286 Theile der phosphorsauren Flüßigkeit, deren sp. Schwere 1,120 und deren Gehalt 0,141 war, wurden vermittelst angebrachter Wärme unter den gehörigen Handgriffen mit 482 Theilen kohlensaurer Bittererde, welche 0,420

an reiner Erde enthielt, vollkommen neutralisirt. So wie sich etwa die Hälfte oberwähnter Menge kohlensaurer Bittererde in der Flüßigkeit aufgelöset hatte, entstund ein weisser Bodensatz, der sich bey jedem nachmaligen Zusatz von Bittererde unter beständigem Aufbrausen vermehrte. Die über dem Bodensatz sich aufhellende Flüßigkeit hatte fast gar keinen Geschmack; es wurde inzwischen alles eingedunstet, bey der Siedhitze getrocknet, da denn die Masse 825 Theile wog, und geglühet 300 Theile am Gewicht verlor.

Hieraus ergiebt sich

a) das Neutralitätsverhältniß in der phosphorsauren Bittererde; es ist nehmlich 2286.0,141 : 482.0,42 = 322,33 : 202,44 = 1000 : 628,0; das heißt, 1000 Theile Phosphorsäuremasse behaupten mit 628 Theilen Bittererdenmasse die Neutralität.

b) Daß die neutrale Verbindung durch das Glühen alles Wasser verloren, welches sie, bloß getrocknet, noch an sich behält, und welches in Hinsicht der geglüheten Masse $\frac{300}{525} = 0,57$, in Hinsicht der bloß getrockneten aber $\frac{300}{825} = 0,309$ beträgt. Denn es ist $525 - 202,44 = 322,56$, welches von 322,33 äußerst unbedeutend abweicht, indem der Unterschied bey weitem noch kein Tausendtheil aufs Ganze beträgt, welcher in den unvermeidlichen Brüchen zu suchen ist.

B) Phosphorsaure Kalcherde. 2560 Theile erwähnter phosphorsauren Flüßigkeit wurden mit kohlensaurer Kalcherde, die 0,567 Kalcherdenmasse enthielt, vollkommen neutralisirt, und von letzterer 520 Theile verbraucht. Die Erscheinungen während der Neutralisirung waren eben dieselbigen, welche vorhin bey der Bittererde (A) bemerkt worden. Die bey der Siedhitze getrocknete weisse erdige Masse wog 846 Theile, geglühet aber nur 654.

Aus diesem Versuch folgt

a) das Neutralilätsverhältniß in der phosphorsauren Kalcherde; nehmlich 2560.0,141 : 520.0,567 = 360,9 : 295,2 = 1000 : 812,6; d. h. 1000 Theile Phosphorsäuremasse behaupten mit 812,6 Theilen Kalcherdenmasse die Neutralität.

b) Daß diese neutrale Verbindung durch das Glühfeuer aller Wassertheile beraubt werde; denn es ist 360,9 : 654,0 — 360,9 = 360,9 : 293,1 = 1000 : 812,1, welches Verhältniß von vorigem nur durch unvermeidliche unerhebliche Brüche abweicht.

c) Daß diese in der Siedhitze getrocknete neutrale Verbindung weniger Wasser enthalte, als die phosphorsaure Bittererde; denn der Wassergehalt beträgt auf den neutralen Stoff nur $\frac{192}{654}$ = 0,294, auf die ganze noch Wasser bey sich führende Verbindung aber nur 0,227.

d) Daß

d) Daß die Quantitäten der Massen der Bittererde und Kalcherde, welche sich mit gleich großer Menge Phosphorsäurestoff neutralisiren, eben das Verhältniß behaupten, als wenn die Neutralisirung mit irgend einer andern bisher betrachteten Säure geschiehet; denn man wähle von den Reihen (4tes St. S. 101. No. 5. und 8tes St. S. 22. u. f.), welche man will, und vergleiche das Verhältniß zwischen den Massen der Bittererde und Kalcherde mit dem hier aufgefundenen, so wird man solches identisch finden. Um sich davon recht anschauend zu überzeugen, nehme man z. B. 4tes St. S. 101. No. 5. die durch die Salzsäure determinirte Neutralitätsreihe; das Verhältniß ist daselbst 864 : 1114,6; es ist aber 864 : 1114,6 = 62x : 810,1. Die Zahl 810,1 aber weicht von der durch Versuche aufgefundenen 812,1 im Ganzen nur um $\frac{2}{812}$ oder 0,002 ab, welche Abweichung eben so unbedeutend als unvermeidlich ist.

e) Bekanntermaßen ist die Erde, welche sich, wenn man die Phosphorsäure vermittelst der Vitriolsäure aus den Knochen educirt, und sodann durch kohlensaures Ammoniak sättiget, mit Aufbrausen abscheidet, nichts als reine vollkommen neutrale phosphorsaure Kalcherde, welche, daferne sie noch naß oder nur gelinde getrocknet ist, sich leicht in Säuren, vorzüglich aber in Salzsäure, und

zwar

zwar in letzterer ohne einen Bodensatz zu bewirken, auflöset. In der (angewandten) Stöchiometrie 2ter Theil S. 80. u. f. ist erwiesen, daß 1000 Theile Salzsäurestoff noch etwas über 2103 Theile phosphorsaure Kalcherde aufgelöset behalten können. Damals glaubte man, daß nur die Salzsäure die Auflösung der Kalcherde des Phosphorselenits bewirke, die Phosphorsäure aber, was die Kalcherde betrift, hierdurch in Unthätigkeit versetzt und in der Flüßigkeit aufgelöset bleibe. Vergleichet man aber die jetzt entwickelten Neutralitätsverhältnisse mit den damals in der Stöchiometrie angezeigten, so findet sich nicht nur die genaueste Uebereinstimmung zwischen Versuchen, die sowohl in Ansehung der Zeit als auch des Zweckes ganz isolirt sind, sondern man entdeckt auch die Wahrheit eines sonst schon gemuthmaßten Satzes, daß nehmlich die Quantität des sauren Stoffes in einer mit Säure übersättigten Verbindung fast grade noch einmal so groß als in einem vollkommen neutralen von eben derselben Gattung ist. Um diesen Satz in Anschauung zu stellen, suche man, wie viel Kalcherde nach dem aufgefundenen Neutralitätsverhältniß in 2103 Theilen Phosphorselenit enthalten sey; man findet $\frac{2103.812}{1812} = 942$, diese von 2103 abgezogen, geben 1161 phosphorsauren Stoff in 2103 Theilen neutraler Verbindung an. Stellet

man sich nun vor, daß statt der Salzsäure die Auflösung mit der Phosphorsäure selbst geschiehet, so sind statt 1000 Theile Salzsäurestoff offenbar (weil sich hier die Säuremassen grade umgekehrt wie die Erdenmassen verhalten) $\frac{942.1114,6}{810,1}$ = 1296. Setzt man (weil damals der Versuch nicht mit Präcision beschrieben werden können, indem die letzten Portionen Phosphorselenit, die sich in Salzsäure auflöseten, genau zu bestimmen vergessen worden) statt 2103 die Zahl 2486, so giebt dies 1114 Kalcherde und 1372 Phosphorsäure; und da nunmehro $\frac{1000.1114,6}{810,1}$ = 1372 wird, so gehöret grade so viel Phosphorsäure dazu, um sich mit dem Phosphorselenit zu übersättigen, als in letzterem bereits Säure enthalten ist, und der Phosphorselenit bedarf, wenn er in irgend einer Säure aufgelöset werden soll, derselben wenigstens so viel, als die in dem Phosphorselenit neutralisirte Kalcherde nöthig haben würde, um die Neutralität mit der andern Säure zu behaupten; ich sage wenigstens, denn eine stark geglühete neutrale phosphorsaure Kalcherde widersteht den Zerlegungsmitteln weit stärker, als eine weniger geglühete, diese noch mehr, als eine bloß gelinde getrocknete, und letztere wiederum mehr, als die frisch niedergeschlagene und noch nasse (neutrale Masse) widersteht. Um sich von

dem,

dem, was vorhin gesagt worden, durch einen Versuch zu überzeugen, sättige man eine beliebige Menge Salzsäure mit Kalcherde; so viel, als von lezterer verbraucht worden, sättige man mit Phosphorsäure; auf das Saturatum gieße man grade so viel von obiger Salzsäure, als man mit Kalcherde gesättiget hatte, so wird sich der noch nasse Phosphorselenit auflösen und mit der Salzsäure zu einem übersauren Salze verbinden, welches an der Luft fast trocken werden kann, ohne die Salzsäure zu verlieren. Die Salzsäure vertritt in Ansehung der Uebersättigung hier die Stelle der Phosphorsäure: wenn man dem noch nassen Phosphorselenit noch so viel Phosphorsäure beymischt, als zur Entstehung des erstern nothwendig war, so entstehet ebenfalls ein mit Säure übersättigtes, im Wasser leicht auflösbares, und die Feuchtigkeit der Luft nicht anziehendes Salz, welches noch beständiger als voriges ist.

C) Bekanntermaßen liefert die Phosphorsäure in Neutralität mit Kali sowohl, als mit Natron und Ammoniak, chrystallisirbare Salze; die wässerigen Auflösungen derselben zerlegen sich mit gemeiner salzsaurer Schwererde und eben dergleichen Strontianerde, Kalcherde und Bittererde, wobey die Neutralität ungekränkt bleibt und die erwähnten alkalischen Erden mit der Phosphorsäure im Wasser gar nicht, oder doch wenigstens sehr schwer auflösbare Verbindungen darstellen.

Da nun diese Erscheinungen die Bedingungen des Lehrsatzes 4tes St. S. 66. sind, so ergiebt sich, daß sowohl die alkalischen Salze, als die alkalischen Erden, während ihrer Neutralisirung mit Phosphorsäure eben das quantitative Verhältniß gegen einander behaupten, was sie in Hinsicht andrer Säuren behaupten. Deshalb lassen sich die Neutralitätsverhältnisse der Phosphorsäure zu der Schwererde, Strontianerde und den alkalischen Salzen sehr leicht aus den Neutralitätsverhältnissen andrer Säuren und der phosphorsauren Kalcherde oder Bittererde berechnen.

Selbst der gemeine Alaun zerlegt sich mit vorerwähnten neutralen Salzen, folglich gehört die Thonerde ebenfalls unter die Regel.

Dem bisher gesagten zufolge würden sich 1000 Theile Phosphorsäuremasse mit 2266 Theilen Schwererde, 1346 Strontianerde, 810 Kalcherde, 628 Bittererde, 537 Thonerde, 1642 Kali, 890 Natron und 684 Theilen Ammoniak neutralisiren.

D) Bis jetzt ist noch nicht auszumitteln, in welche quantitative Neutralitätsreihe der Säuren die Phosphorsäure gehöre; ihre sp. Neutralität passet in keine einzige der drey Reihen sp. Neutralitäten der Säuren; es ist demnach der Fall denkbar, daß es noch eine Gattung Säuren geben könne, in deren quantitative Reihe die sp. Neutralität der Phosphorsäure ein Glied besetzt.

Allgemeine Tabelle für die specifischen Neutralitäten der Metalle gegen jede der bisher betrachteten Säuren.

§. XXVI.

Bezeichnung der Metalle.	Allgemeiner Ausdruck für die specifische Neutralitäten der Metalle.	Größe der Buchstaben a, b und u in Zahlen für nachfolgende Säuremassen, deren jede = 1,0 angenommen ist.
♂	u + a + 0b	Flußspathsäure a = 1,647; b = 0,158; u = 1,012
☿	u + a + 1b	Kohlensäure a = 1,225; b = 0,118; u = 0,762
♂	u + a + 2b	Wolframsäure a = 1,002; b = 0.097; u = 0,624
♁	u + a + 3b	Fettsäure a = 1,000; b = 0,096; u = 0,623
♀	u + a + 4b	Gem. Salzsäure a = 0,9834; b = 0,095; u = 0,6137
Xϱ	u + a + 5b	Zuckersäure a = 0,934; b = 0,090; u = 0,582
♃	u + a + 9b	Phosphorsäure a = 0,720; b = 0,070; u = 0,449
☉	u + a + 14b	Ameisensäure a = 0,713; b = 0,069; u = 0,444
♃	u + a + 15b	Vitriolsäure a = 0,705; b = 0,068; u = 0,439
☽☉	u + a + 16b	Bernsteinsäure a = 0,583; b = 0,056; u = 0,363
Ti	u + a + 17b	Chromiumsäure a = 0,512; b = 0,049; u = 0,319
☋	u + a + 20b	Salpetersäure a = 0,4988; b = 0,0481; u = 0,3107
Te	u + a + 22b	Essigsäure a = 0,477; b = 0,046; u = 0,297
♉	u + a + 24b	Citronsäure a = 0,446; b = 0,043; u = 0,277
⚯	u + a + 29b	Weinsteinsäure a = 0,417; b = 0,040; u = 0,259
♄	u + a + 32b	Arsenikſäure a = 0,342; b = 0,033; u = 0,213
☽	u + a + 38b	Wasserbleysäure a = 0,314; b = 0,030; u = 0,196
Φ	u + a + 64b	Gemein Arsenik a = 0,217; b = 0,021; u = 0,135
☿	u + a + 70b	

Den

Den Gebrauch dieser Tabelle können wir am besten durch einige Beyspiele zeigen. Man verlanget die sp. Neutralität des Braunsteinköniges gegen die Weinsteinsäure, die des Queckſilbers gegen die Flußspathsäure und die des Platins gegen die Phosphorsäure zu wissen; so ist:

A) Die Weinsteinsäuremasse = 1,000
die metallische Masse a + ob = 0,417 + 0,0 = 0,417
der Lebensstoff u = 0,259

Ein Theil Weinsteinsäure neutralisirt sich also mit 0,417 Braunsteinmetall und letzteres bedarf hiezu 0,259 Lebensstoff.

B) Die Flußspathsäuremasse = 1,000
die metal. Masse a + 70b = 1,647 + 70.0,158 = 12,707
der Lebensstoff u = 1,012

Ein Theil Flußspathsäure geht demnach mit 12,707 Theilen Queckſilber in Neutralität und letzteres bedarf hiezu 1,012 Lebensstoff

C) Die Phosphorsäuremasse = 1,000
die metal. Masse a + 17b = 0,720 + 17.0,070 = 1,910
der Lebensstoff u = 0,449

Ein Theil Phosphorsäure tritt folglich mit 1,91 Platinmetall in Neutralität, und letzteres nimmt hiezu 0,449 Lebensstoff auf.

Man siehet leicht ein, daß bey dieser Berechnung die fremdartigen Stoffe (z. B. das Wasser) welche eine neutrale Verbindung öfters noch bey sich behält, nicht in Rechnung gebracht werden können, weil hier die neutralen Verbindungen als absolut rein betrachtet werden müssen.

müssen. Manche derselbigen lassen sich gar nicht rein darstellen (wenn man auch nicht einmal auf das anhangende Wasser Rücksicht nimmt) sondern sind nur Bestandtheile von drey und mehrfachen Verbindungen. Auf diese Umstände, welche uns jedesmal durch die Erscheinungen bekannt werden, muß man in der Anwendung vorzügliche Rücksicht nehmen. Wenn in Zukunft die stöchiometrischen Arbeiten eifriger von den Chymisten betrieben werden sollten, (eine Aussicht die höchst wünschungswerth ist) so würde man auch genaue Verzeichnisse über den wahren Gehalt jeglicher neutralen Verbindung, wenn auch letztere noch so zusammengesetzt ist, anfertigen können, und wie sehr — wie unglaublich sehr — würden alsdenn öfters die verwickelsten Arbeiten durch Hülfe solcher Verzeichnisse beschleuniget und Bestimmtheit in den Arbeiten befördert werden.

Eine bequeme und vortheilhafte Methode, die reine Salpetersäure in dem höchsten Grade der Concentration darzustellen.

§. XXVII.

A) Die Eduction der reinen Salpetersäure in dem Zustande der höchsten Concentration hat mancherley Unbequemlichkeiten; hiezu rechne ich

a) die häuffige Erzeugung der unvollkommenen Salpetersäure, wodurch das Educt zwar sehr dunkel gefärbt wird und folglich (nach einer noch hin und

wieder

wieder herrschenden unrichtigen Theorie) sehr concentrirt zu seyn scheinet, es aber doch im Grunde nicht ist. Aus der häuffigen Erzeugung dieser unvollkommenen Salpetersäure entspringt eine andre Unbequemlichkeit, nehmlich

b) die Entstehung einer beträchtlichen Menge gasförmiger unvollkommener Säure; die Entwickelung dieser Gasart erfordert

α) sehr große Recipienten;

β) entweder eine Oefnung in den Recipienten durch welche jenes Gas ungehindert entweichet, oder eine Sicherheitsröhre; in beyden Fällen geht

γ) viel Säure verlohren und die Vorrichtung nimmt vielen Raum hinweg, welchen man in einer chymischen Werkstätte nicht immer im Ueberfluß findet.

c) Die beträchtliche Mühe, welche man anzuwenden genöthiget ist, die Retorte, wenn sie ganz geblieben ist, von ihrem Gehalt zu befreyen; denn da der rückständige vitriolisirte Weinstein (Schwefelsaures Kali) eben nicht ganz leicht im Wasser auflößbar ist, auch dem Wasser, welches in die Retorte zu seiner Auflösung gegossen wird, keine Berührungspunkte ausser der nach der Wölbung der Retorte gerichteten Fläche darbietet, so gehet die Auflösung einer so beträchtlich großen Salzmasse selbst durch siedendes Wasser nur sehr langsam von stattten; ja es geht öfters dabey die aus dem Feuer gerettete Retorte verlohren.

d) Wenn

d) Wenn der Salpeter auch nur eine Spuhr eines gemeinen Salzsäure haltenden neutralen Salzes enthält, so ist die concentrirte Salpetersäure durch Salzsäure verunreiniget, und diese kann nicht abgeschieden werden ohne zugleich die Salpetersäure an ihrer Concentration zu beeinträchtigen.

B) Die Entstehung der gasförmigen unvollkommenen Salpetersäure hat ihren Grund nicht nur darinn, daß ein Theil der educirten Salpetersäure durch die hohe Temperatur zerlegt werden kann, sondern vielmehr weil jeder in der Natur erzeugte Salpeter einen Theil der unvollkommenen Säure in seiner Mischung enthält, welche er auch behält, wenn er noch so oft christallisirt wird; die Entwickelung des erwähnten Gasses wird noch mehr befördert, wenn man sich einer rauchenden Vitriolsäure zur Zerlegung des Salpeters bedienet, weil der rauchende Theil der letztern etwas unvollkommene Vitriolsäure oder Schwefelige Säure enthält, diese aber raubt der frey werdenden Salpetersäure den Lebensstoff und giebt ihr den Brennstoff dafür, wodurch denn ebenfalls mehr oder weniger unvollkommene Salpetersäure entstehen muß.

C) Die bisherige Betrachtung leitete mich auf folgende Verfahrungsart,*) wodurch ich allen obigen Unbequemlichkeiten ausweiche:

a) Fürs

*) Ich habe zwar das wesentlichste dieser Verfahrungsart voriges Jahr in die Crellischen Annalen zum Abdruck eingesandt, (wo sie auch im 2ten B. oder St. 9. S. 199. abgedruckt ist), seit der Zeit aber noch einige Bemerkungen gemacht, und die Methode noch mehr berichtiget.

a) Fürs erste löse man den zur Eduction der Salpetersäure bestimmten Salpeter in reinem Wasser auf, tröpfele alsdenn von einer vorhandenen neutralen salpetersauren Silberauflösung nach und nach so viel hinzu, bis keine Trübung mehr entstehet. Nachdem sich die Mischung gehörig abgekläret, chrystallisire man sie wieder; so enthält der gewonnene Salpeter alsdenn keine Salzsäure.

b) Eine beliebige Menge des auf vorige Art gereinigten und vollkommen in der Wärme getrockneten Salpeters mische man mit etwa dem vierten oder fünften Theil seines Gewichtes fein gepülverten Braunstein wohl zusaminen; diese Mischung schütte man in eine Retorte, welche davon nicht mehr als zur Hälfte angefüllet werden darf: sodann berechne man aus den Tabellen, wie viel von der vorhandenen concentrirten Vitriolsäure nicht nur zur Zerlegung des Salpeters, sondern auch wenn der Braunstein hierdurch ganz aufgelöset werden sollte, gehöre. Diese Menge Vitriolsäure gieße man in die in einem Sandbade aufwärts gerichtete Retorte vermittelst eines langen, beynahe bis an die Wölbung derselben reichenden Trichters; reichet aber letzterer nicht so weit, so gieße man, nachdem die Vitriolsäure abgelaufen, etwas bereits vorhandener concentrirter Salpetersäure nach, vermittelst welcher der Retortenhals von anklebender Vitriolsäure ganz befreyet wird. Nunmehr kehrt man letzteren

wieder

wieder abwärts, und leitet ihn in einen Recipienten, an welchem ein (nach oben gekehrtes) kleines Loch gebohret ist; die Fugen werden nach den gewöhnlichen Vorsichtsregeln, jedoch nur mit Mehlkleister behandelt, und auf das Loch des Recipienten wird ein kleiner leichter Glas- oder Porcellanscherben gedeckt. Hierauf unterhält man die bereits anfangende Destillation durch den gehörigen Feuersgrad, bis endlich, nachdem der untere Theil des Sandes glühet, keine Salpetersäuretropfen mehr an der Mündung des Retortenhalses erscheinen.

c) Während der Destillatiton, besonders wenn man selbige durch allzustarke Hitze treibt, bemerkt man, daß sich der Deckel des kleinen Loches am Recipienten dann und wann wie eine Klappe oder Ventil hebt, und wieder niederfällt; zugleich siehet man aber auch etwas rothgefärbtes Gas entweichen, der rothen Dämpfe sind jedoch überhaupt weit weniger als bey der sonst gebräuchlichen Destillation. Vergleichet man nach geendigter Arbeit die Menge der gewonnenen salpetersauren Flüssigkeit und ihre Mächtigkeit mit der Säure, welche in dem angewandten Salpeter enthalten gewesen, nach der Anleitung welche die Tabellen an die Hand geben; so findet man, daß man beynahe alles gewonnen, was sich nur gewinnen lässet, und daß das, was während der Arbeit entwichen, von keinem erheblichen Belange ist.

d) Nach Erkaltung der Retorte löset sich der beynahe weisse Rückstand weit leichter im Wasser auf als der Rückstand, welchen man bey der sonst üblichen Methode erhält; wenn sich auch nicht alles auflöset, so zergehet es doch bald in so kleine Stücke, daß solche bequem durch den Hals herausgeschüttet werden können. Die wässerige Auflösung, die, wenn man die Zerlegungsverhältnisse genau getroffen, auch vollkommen neutral ist, und in welcher mehrentheils etwas unaufgelöseter Braunstein und Eisenkalch liegen bleibt, enthält nebst dem vitriolisirten Weinstein den Braunsteinvitriol; aus dieser Auflösung gewinnet man vermittelst Mischung mit einem kohlensauren Kali oder Natron, einen kohlensauren Braunsteinkalch, der keinen Eisengehalt bey sich führt.

D) Die Theorie dieser vortheilhaften Verfahrungsart ist leicht einzusehen, der Braunstein giebt der unvollkommenen Salpetersäure diejenige Menge Lebensstoff, wodurch sie zu vollkommener Säure wird, dagegen tauschet ersterer von der unvollkommenen Salpetersäure die correspondirende Menge Brennstoff ein, wodurch der in Säuren auflösbare Braunsteinkalch entstehet; dieser wird zwarvon der Salpetersäure aufgelöset, allein letztere durch die gehörige Menge noch zugemischter Vitriolsäure wieder abgschieden; folglich ist Braunsteinvitriol im Rückstande. Da nun ferner das dem Braunstein beygemischte Eisen an der Salpetersäure Gelegenheit nimmt sich mehr zu Lebensstoffen als zu seiner Auflösung erforderlich

forderlich ist, so scheidet sich solches größentheils ab, so daß letzterer hierdurch von Eisen befreyet wird.

E) **Exempel.** Es wurde eine Menge von 96 Unzen Salpeter mit 20 Unzen Braunstein vermischt; die sp. Schwere der vorhandenen rauchenden Vitriolsäure war 1,90.

Wenn man in der Tabelle 5tes Stück §. XLVII. Nr. 2. die sp. Schwere 1,90 aufsucht, so findet man, daß 1000 Theile dieser vitriolsäuren Flüssigkeit 2304 Theile Salpeter zerlegen, es war also $\frac{96.}{2,304} = 41,66$ oder beynahe $41\frac{2}{3}$ Unze zur Zerlegung des Salpeters erforderlich.

Ein Theil Vitriolsäuremasse neutralisirt sich mit 1,144 Braunsteinkalch (§. XXI, Nr. 2) nun ist $\frac{20.}{1,144}$ = 17,5 oder $17\frac{1}{2}$ Unze Vitriolsäuremasse; da die Mächtigkeit der 1,90 sp. schweren Vitriolsauren Flüßigkeit 0,75 ist (4tes St. §. XVI.) so ist auch $\frac{17,5}{0,75} =$ 23,3 oder diese Rechnung giebt etwas über $23\frac{1}{4}$ Unze der vitriolsauren Flüssigkeit zur Auflösung des Braunsteines an, wofür man, weil der rohe Braunstein außer einem Ueberschuß an Lebensstoff, auch noch fremde Beymischung enthält, nur 21 weniger $\frac{2}{3}$ Unzen rechnete, welche mit vorigen $41\frac{2}{3}$ Unze zusammen 62 Unzen der vitriolsauren Flüssigkeit zur Erreichung des Entzweckes angaben; dieser Entzweck wurde auch erreicht,

denn der Rückstand in der Retorte war neutral, und hielt keinen Salpeter.

An concentriter Salpetersäure wurden beynahe 56 $\frac{1}{2}$ Unzen gewonnen, ihre sp. Schwere war beynahe 1,54 folglich ihr Gehalt an Säuremasse 0,77 (4tes St. §. XVI.) nun ist $0{,}77.56 = 43{,}12$ oder etwas über 43 Unzen; in 96 Unzen Salpeter aber sind höchstens

$$\frac{96}{2{,}142} = 44{,}8$$

oder beynahe 45 Unzen Säuremasse mithin beträgt der ganze Verlust, wenn man ihn auch noch so hoch in Anschlag bringt, nur 1 $\frac{1}{2}$ Unze Säuremasse, welcher in Betracht einer so großen Menge ganz unerheblich war.

F) Wenn man statt der rauchenden Vitriolsäure eine solche nimmt, von welchen man das rauchende oder die flüchtigere Vitriolsäure vorher durch eine Destillation entfernet hat, so blähet sich die Mischung nicht so stark auf, als sonst gleich zu Anfange geschiehet; die käufliche durch Verbrennen des Schwefels mit Salpeter erlangte Vitriolsäure (Schwefelsäure) muß man aber vermeiden, wenn man schlechterdings reine Salpetersäure bereiten will, denn in den Fabriken wird zur Hervorbringung dieser Schwefelsäure meistentheils roher Salpeter verwendet, dieser enthält mehr oder weniger salzsaure neutrale Salze; man ist daher nicht ganz sicher, daß die erhaltene Schwefelsäure nicht etwas Salzsäure haltend sey.

G) Je concentrirter die Salpetersäure ist, desto schwerer hält es, sie, ohne verminderte Concentration, von anhangender Salzsäure zu befreyen. Denn wenn man letztere auch mit einer sich auf dem Christallisationspunkt befindenden wässerigen Auflösung des Silbersalpeters vermischt, so wird doch nicht alle Salzsäure abgeschieden; weil erstens die Verwandtschaft der Salpetersäure zum Wasser größer als die des Silbersalpeters ist; hierdurch geschiehet es, daß sich der Silbersalpeter alsbald christallisirt und zu Boden senkt, folglich seine Mischung mit der Salpetersäure verhindert wird, welche doch, wenn die Abscheidung der Salzsäure befördert werden soll, unumgänglich nothwendig ist. Zweytens scheint meinen Beobachtungen zu folge, die sehr concentrirte Salpetersäure das Hornsilber etwas zu zerlegen, oder die Verwandtschaft der Salpetersäure gegen das bereits aufgelöfete Silber unter diesen Umständen auf Kosten der Verwandtschaft der Salzsäure (gegen das Silber) zu wachsen. Mithin ist es jederzeit besser, den zur Eduction der Säure bestimmten Salpeter erst vollkommen von Salzsäure-Gehalt zu befreyen, (C, a) als diese Befreyung erst nachher an der educirten concentrirten Salpetersäure versuchen zu wollen.

Einige durch Herrn Buchholz veranlassete Bemerkungen über die Darstellung des reinen Kobaltes und der Thonerde. Prüfung einiger Neutralitätsverhältnisse.

§. XXVIII.

A) Es wurde bereits im ersten Stück §. 47 einer Methode erwähnet, den Kobald durch wiederholte Auflösungen in Essig vom Eisen zu befreyen, in der zweyten voriges Jahr erschienenen Auflage dieses Stückes ist bemerkt worden, daß die Reinigung mit Salpetersäure viel besser von statten gehet, weil aber diese etwas kostbar ist, so wurde im 7ten Stück §. LXXVI. eine Methode angegeben, den Kobald vermittelst des arsenikfauren Kali (arsenikalischen Mittelsalzes) nicht nur von Eisen, sondern auch von andern Körpern zu reinigen welche mit der Arsenikfäure eine schwer im Wasser auflößbare Verbindung darstellen.

B) Herr Buchholz Apotheker zu Erfurth liefert in seinen **Beyträgen zur Erweiterung und Berichtigung der Chemie** 1tes Heft eine Abhandlung **über die Eigenschaften eines chemisch reinen Kobaldkalches und die vortheilhafteste Methode sich solchen zu verfertigen:** Hierin gedenkt er nicht nur meiner Reinigungsart durch Essig sondern auch der durch arsenikfaures Kali, letztere erwähnt er in den Worten S. 7 „das Verfahren Klaproths und ein neueres „von Richter das Eisen durch behutsames Hinzumischen „der Alkalien zu trennen.“ Unter Alkalien versteht wohl

kein

kein Chymist arsenikſaures Kali (arſenikaliſches Mittelſalz) ſondern höchſtens kohlenſaure Alkalien; Herr Buchholz hat demnach meine Abhandlung über die Reinigung des Kobaldes entweder ganz ohne Aufmerkſamkeit geleſen, oder die Pflicht ganz aus den Augen geſetzt, die man einem Autor wenn man ſeine Worte citirt, ſchuldig iſt, nehmlich ſie ohne Weitläuftigkeit vollſtändig zu citiren und vorzüglich nicht ſolche Ausdrücke hinwegzulaſſen, durch deren Hinweglaſſung dem Leſer ein ganz falſcher Sinn untergeſchoben wird.

C) Wir wollen inzwiſchen Herrn Buchholz Verfahrungsart etwas näher betrachten; er verſchafte ſich einen angeblich reinen Kobaldkalch durch Sublimation der ſalzſauren Kobaldauflöſung, weil er bemerkt haben will, daß der ſalzſaure Kobald hierdurch von dem ſalzſauren Eiſen ganz abgeſchieden werde: So wenig neu als dieſe Verfahrungsart iſt, indem ſie mit großem Verluſt an Kobaldmetall ſchon ſeit langen Jahren in der hieſigen (Berliner) Porcellan Manufactur (vor der Zeit meiner Anſtellung bey dieſer Anſtalt) im Gebrauch war, ſo unrichtig iſt es doch daß hierdurch der Kobald ganz von Eiſen befreyet werde; der Kobaldkalch kann noch den zehnten Theil Eiſen bey ſich führen und jedennoch die Eigenſchaften zeigen die Herr Buchholz angiebt, nehmlich durch blauſaures Kali Apfelgrün, durch luftleeres Kali Mohnblau, und durch kohlenſaures Kali Pfirſichblüthfarben gefället werden. Wenn alſo dies die einzigen Kennzeichen ſind, nach welchen Herr Buchholz die Richtigkeit ſeiner nachher angegebenen

Reinigungsmethode beurtheilet, so schließet er völlig im Zirkel, weil hier die Qualität eines Kobaldkalches zum Maasstab angenommen wird, dessen Reinheit unerwiesen ist. Ein reiner Kobaldkalch muß nicht nur dem Lichte und der athmosphärischen Luft so lange als man nur will, ausgesetzt, unverändert seine anfängliche Farbe *) behalten, sondern auch, wenn er geglühet wird, nicht ins schwarze sondern nur in das dunkelste Blau übergehen, welches, wenn es auch schwarz scheinet, jedennoch fein gerieben in das Blaue spielet: bis auf einen gewissen Grad der Verunreinigung durch Eisen ist der Kobaldkalch immer desto schwärzer, je mehr er Eisen bey sich führet; eine Beobachtung welche ich vielfältig zu machen Gelegenheit habe, da jährlich mehrere Centner Erz unter meiner Anleitung verarbeitet werden: Ein solcher unreiner Kobaldkalch behält seine schwarze Farbe auch in den feinsten Theilganzen, und die blaue Farbe kommt erst alsdenn zum Vorschein, wenn er sich mit andern Körpern verglaset, in dem Zustande der Verglasung ist die Unreinheit des Kobaldes nur in dem Falle zu bemerken, wenn sie sehr groß ist.

Um einen vollkommen reinen Kobaldkalch darzustellen, der als Muster der Reinheit dienen soll, ist die vollkommen reine Salpetersäure zur Abscheidung des Eisens

*) Die Farbe eines ganz reinen kohlensauren Kobaldkalches ist nicht ganz der Pfirsichtblüthenen gleich, sondern hält ohngefähr zwischen dieser und der Flachsblüthenfarbe das Mittel, sie ist ein sehr anmuthiges Hellblau.

Eisens das sicherste Mittel, der Kobaldkalch wird in selbiger aufgelöset, die Auflösung eingedickt, wiederum in Wasser aufgelöset, filtrirt und mit Kali gefället, der wohl ausgesüßete Kalch aufs neue wie zuvor behandelt, und dies so oft wiederholet, bis sich durch das Eindicken kein fremdartiger Stoff mehr absondert. Bekanntermaaßen wird hier das Eisen durch den Lebensstoff der Salpetersäure mehr entbrennstoffet als zu seiner Auflösung nöthig ist, daher scheidet es sich als Ocher ab. Wenn aber die Salpetersäure durch Salzsäure verunreiniget ist, so arbeitet man im Cirkel ohne seinen Zweck zu erreichen, weil die Salzsäure jeden Eisenkalch auflöset. Die Kosten eines solchen Kobaldkalches würden aber bey dieser Reinigungsmethode sich zu sehr anhäufen, als man ihn in großer Menge bereiten könnte, wenn nicht eine weit wohlfeilere Verfahrungsart vorhanden wäre, selbigen eben so rein darzustellen.

D) Durch das Verfahren des Herrn **Buchholz** welcher Seite 15 und 16 vorschlägt, der durch Vitriolsäure aus der Zaffer erhaltenen Kobaldauflösung erst etwas Kali zuzusetzen, die Mischung sodann zu erwärmen, damit der mit dem Eisen zugleich niedergefallene Kobald wieder aufgelöset werde, und das Eisen liegen bleibe; durch dieses Verfahren sage ich, wird man den Kobaldkalch niemals ganz eisenfrey darstellen; denn entweder ist die Auflösung neutral oder sie ist es nicht; im ersten Falle fällt durch das Hinzumischen des Kali nicht eher ein Niederschlag als bis die Neutralität entstanden, ist nun solche einmal vorhanden, so fällt durch

das Alkali, metallischer Kalch nieder, und die Neutralität dauert fort; soll nun durch Erwärmung der Mischung das Eisen abgetrocknet werden, so kann es nur dadurch geschehen, daß der bereits niedergefallene Kobaldkalch den Eisenkalch ausscheidet, indem er an dessen Stelle von der Säure aufgelöset wird. Im zweyten Falle findet eben das nur mit dem Unterschiede statt, daß bey dem Hinzumischen der kleinsten Portion Kali alsbald ein Niederschlag erfolget. Nun ist aber der Verwandtschaftsunterschied zwischen Eisen und Kobald gegen die Säure nicht so groß, daß das eine durch das andere ganz rein abgeschieden werden könnte, die Abscheidung gehet nur bis auf einen gewissen Punkt von statten, wo alsdenn weder der Kobald durch das Eisen, noch umgekehrt, das Eisen durch den Kobald abgeschieden werden kann, sondern beyde bleiben alsdenn in der Säure aufgelöset. Ja, bey salzsauren Auflösungen kann sogar der Fall eintreten, daß das Kali anfangs einen weniger durch Eisen verunreinigten nachher einen weit unreinern Kobaldkalch, und zuletzt fast nichts als Eisenkalch niederschlägt, es kommt hier sehr auf den Grad der Lebenssttoffung an, in welchem sich das in Salzsäure aufgelöfete Eisen befindet. Ich habe Gelegenheit dies öfters zu beobachten, da unter meiner Anleitung zu verschiedenen Zwecken mehrere Sorten Kobaldkalche vom ganz reinen an abwärts in großer Menge angefertiget werden.

Eben so wenig ist die Vorschrift die Herr **Buchholz** S. 17. giebt, für den Praktiker zu empfehlen: Man

soll

soll nehmlich den bereits durch Kali gefälleten unreinen Kobaldkalch in Salzsäure auflösen, und nach der Eindickung sublimiren; Es ist bereits oben (C) bemerkt worden, daß auch dieser sublimirte salzsaure Kobaldkalch noch Eisen bey sich führen kann; nicht zu gedenken, daß diese Arbeit zu kostbar, zu umständlich und mit ohnfehlbarem Verlust an reinem Kobaldkalch verbunden ist.

E) Mein Verfahren den Kobaldkalch aus den Erzen eisenfrey darzustellen, ist sehr kurz und mit wenig Kosten verbunden. Die gerösteten Erze werden mit Küchensalz und verdünneter Vitriolsäure gemischt, einem gewissen Feuersgrade ausgesetzt, sodann mit Wasser ausgelauget, die klare Lauge mit neutralem arsenikfsauren Kali behandelt, bis die Auflösung außer den durch die Vitriol- und Salzsäure erzeugten unmetallischen neutralen Salzen, nichts als neutralen salzsauren Kobald enthält, dieser wird sodann durch Kali zerlegt. Hält das arsenikfsaure Kali zugleich arsenicirtes oder Arsenikleber, ein Fall, der eben nicht selten ist, so fällt mit dem arsenikfsauren Eisen auch arsenicirtes nebst arsenicirter Kobaldkalch (Kobaldblüthe) nieder; wenn dieser Umstand eintritt, so behandle ich das kobaldhaltige arsenikfsaure und arsenicirte Eisen, nachdem es wohl ausgelauget worden, mit etwas Salpetersäure in der Wärme, wodurch der Arsenik in Säure verwandelt wird, das Eisen als arsenikfsauer liegen, und der reine Kobald aufgelöset bleibt, welcher sodann durch kohlensaures Kali sehr rein niederfällt. Durch schick-

liche

liche Behandlung der Erze und der Auflösungen, welche aber freilich noch einige Handgriffe erfordert, deren Beschreibung mich zu weit von dem gegenwärtigen Zwecke entfernen würde, gewinne ich nicht nur den Erzen ihren ganzen Kobaldkalch ab, sondern erlange letztern sowohl von Eisen als auch von den andern Metallen (z. B. Nikkel, Kupfer, Arsenik) ganz frey.

F) Die große tingirende Kraft die Herr **Buchholz** S. 17 an dem nach seiner Angabe gereinigten Kobaldkalch rühmet, besitzt schon ein Kobaldkalch, den ich noch unter die Mittelsorten rechne. Allein daß ein reiner durch Kali gefälleter Kobaldkalch in gemeiner Salzsäure, desgleichen in Vitriolsäure aufgelöset, häufige Dämpfe der dephlogisticirten oder vollkommenen Salzsäure hervorbringen soll, habe ich noch nicht bemerkt, so leicht auch sonst meine Sinnen von einem kleinen Theile derselben afficirt werden.

G) Herr **Buchholz** versichert S. 19 daß der Kobaldkalch geglühet Sauerstoffgas gebe, welches einen Theil des erstern mit sich in die Höhe reisset, daß der Rückstand in eine schwarze christallinisch metallisch glänzende Materie verwandelt werde, die mit dem Sauerstoff die leichte Auflößbarkeit in Säuren und die Eigenschaft mit denselben flüchtig zu seyn, verlohren habe, und die um als zusammenhängendes Metall zu erscheinen, bloß des Zusammenschmelzens bedürfe. Ferner soll das Kobaldmetall sehr schwierig in Säuren aufzulösen seyn. Daß der kohlensaure Kobaldkalch im Glühfeuer die Kohlensäure verliere, und daß diese während

ihrer

ihrer Entweichung vorzüglich bey schneller Hitze eine Bewegung in dem Reste hervorbringe, insofern nehmlich der kohlensaure Kobaldkalch sich in der Form eines recht feinen lockern Pulvers befand; daß durch diese Bewegung ein Theil des metallischen Kalches in die Höhe geschleudert werde, der wenn der Tiegel bedeckt wird, wieder zurück fällt; daß ferner der Kobaldkalch bis auf einen gewissen Grad der Verunreinigung desto schwärzer wird je mehr er verunreiniget ist, dies sind Erfahrungen, die ein jeder welcher die Erscheinungen des reinen Kobaldkalchs sowohl, als des auf verschiedene Art verunreinigten mit gehöriger Aufmerksamkeit betrachtet, leicht machen kann: Daß aber der Kobaldkalch während des Glühens Lebensluft (Sauerstoffgas) liefere, wird Herr **Buchholz** wohl nicht anders als durch den pneumatischen Adparat beweisen können; da nun Herr **Buchholz** dieses Beweises nicht erwähnt, so wird es mir erlaubt seyn, die Richtigkeit dieser Angabe in Zweifel zu ziehen; und gesetzt, es würde durch das Glühen des kohlensauren Kobaldkalches außer der Kohlensäure und auch aus dem luftleeren Kobaldkalche ein Theil Lebensstoff frey, so ist es ganz falsch daß der geglühete Rückstand sich im metallischen Zustande befinde. Die Unrichtigkeit des Bucholzischen Urtheiles ergiebt sich aus folgendem Versuch; wenn man eine aus dem reinsten Kobaldkalch (der ohne Zusatz selbst bey dem heftigsten Glühen keine ganz schwarze Farbe annimmt sondern immer in das Dunkelblaue spielet, und besonders diese Farbe zeigt, wenn er fein zerrieben wird) dargestelleten

stelleten König in Salpetersäure auflöset, die Auflösung durch das reinste Kali niederschlägt und den erlangten Niederschlag nachdem er überflüssig ausgesüßet und getrocknet worden, einem so starken Glühfeuer aussetzt, worin er schon zu verglasen anfängt, so erlangt man auf 1000 Theile angewendetes Metall noch über 1260 Theile einer stark zusammen gebackenen äusserst dunkelblauen und deshalb dem ersten Ansehen nach etwas grauschwarzen Masse, die aber feiu zerrieben zeigt, daß sie eigentlich das dunkelste Blau ist; diese Masse löset sich in Salpetersäure und Salzsäure ohne Entwickelung einer Gasart auf. Wenn nun der Kobaldkalch durch Glühen in einen metallischen Zustand übergehen und ihm alsdenn nichts als das bloße Zusammenschmelzen fehlen soll, um als ein Stück Metall zu erscheinen, wie stimmt dies mit der Gewichtszunahme von wenigstens 26 Procent überein? durch die ein reiner heftig geglüheter Kobaldkalch von dem Metall woraus er entstand, unterschieden ist; und wie reimet sich diese Behauptung mit der Auflößbarkeit in Säuren ohne Entwickelung einer fremden Gasart? Die Uebereinstimmung dieser Behauptung mit den Thatsachen, von welchen sich jeder der einen vollkommen reinen Kobaldkalch und aus diesem das Metall dargestellet hat, leicht überzeugen kann, zu zeigen, wird nun Niemanden als Herrn Buchholz selbst obliegen. Beyläufig will ich bemerken, daß man den reinsten Kobaldkalch durch etwas beygemischtes verbrennliche selbst durch sehr feinen darauf gefallenen und sich mit ihm gemischet habenden

Staub

Staub dahin bringen kann, daß er durch das Glühen eine mehr oder wenigere schwarze Farbe annimmt, jedennoch aber ist er alsdenn nie im metallischen Zustande; der Gewichtsunterschied zwischen ihm und dem Metalle, woraus er entstund, bleibt noch immer so sehr beträchtlich, daß er nicht einmal mit vollem Recht als ein unvollkommener Kalch angesehen werden kann. Wie unrichtig die Bucholzische Behauptung von dem metallischen Zustande des geglüheten Kobaldkalches sey, ergiebt sich noch aus der Schwierigkeit einen reinen Kobaldkalch zu Metall herzustellen, und aus dem eben nicht so überaus hohen Feuersgrade worinnen ganz reines Kobaldmetall fließet; letzteres bedarf um zu schmelzen, kaum einer so großen Hitze als das Kupfer, und doch ist der Kupferkalch weit leichter zu reduciren als der Kobaldkalch. Je unreiner letzterer durch Beymischung andrer Metalle z. B. Eisen und Arsenik ist, desto leichter ist seine Reduction zu einem eben so unreinen Kobaldkönig, dessen ich mehrere Pfunde auf einmal angefertiget habe; je reiner hingegen der Kobaldkalch ist, desto schwerer ist seine Herstellung zu Metall: Ich habe diese Erfahrung mehrmals zu meinem Schaden gemacht und dabey bisweilen gegen ein halbes Pfund reinen Kobaldkalch verlohren, der wegen Mangel an gehörig hoher Temperatur mit den Reduciermitteln zu einem nicht etwa blauen sondern fast pechschwarzen Glase zusammengeschmolzen war, welches erst durch feines Reiben die Spuhr von blau zeigte: In einem englischen Windofen der sich in dem Königl. Ober-Berglaboratorio

zu

zu Breslau befindet, gelang mir die Reduction des reinen Kobaldkalches bey günstigem Winde sehr gut; demohnerachtet aber war die Schlacke, wenn die Reduciermittel auch brennbare Körper im Ueberfluß enthielten, immer noch kobaldhaltig und meistentheils schwarz. Hier gelinget mir diese Reduction welche mir, wie oben erwähnt worden, in den gewöhnlichen Zugöfen meistentheils fehlschlägt, oder nur wenig Ausbeute giebt, am besten in den Gutofen der Königl. Porcellanmanufactur, wo ein sehr heftiges Feuer, durch welches manche Porcellanarten in Fluß gehen, fast funfzehn Stunden unterbrochen fortwüthet. Inzwischen habe ich doch auch hier, wenn ich auch den geglüheten Kobaldkalch schon in beträchtlicher Menge z. B. acht Unzen zur Reduction mit einem Ueberfluß von den zweckmäßigsten Reduciermitteln beschickt, noch nicht völlig die Hälfte des erwähnten Gewichts an Kobaldkönig gewonnen, der Ueberrest war in der vollkommen geflossenen pechschwarzen Schlacke enthalten, und diese mit Salpetersäure übergossen, färbte letztere roth mit Entwickelung von Salpetergas; die klare Auflösung diese Schlacke mit Alkali niedergeschlagen, lieferte wiederum den reinsten Kobaldkalch.

Ein vollkommen reiner Kobaldkönig ist bleyfarben und im Bruche grobkörnig, zugleich zeigt er auf der Oberfläche ein sehr schönes chrystallinisches Gefüge, welches in dünnen nach verschiedenen Richtungen liegenden sich zum Theil durchkreuzenden Nadeln bestehen, wobey hin und wieder (nehmlich auf der Oberfläche) mit den Na-

deln

deln gleichlaufende regelmäßige Zwischenräume zu bemerken sind; es versteht sich übrigens von selbst, daß diese Erscheinung nur alsdann Statt findet, wenn das Metall viele Zeit gehabt hat, um nach und nach seinen flüßigen Zustand mit dem festen zu verwechseln, und die Masse wenigstens einige Loth beträgt. Je mehr hingegen das Kobaldmetall durch Eisen und Arsenik verunreiniget ist, desto feinkörniger und weisser im Bruche ist es auch, die Chrystallisation ist alsdenn auch desto weniger auf der Oberfläche wahrzunehmen. Reiner Kobaldkönig löset sich ohne Schwierigkeit in Salpetersäure ganz auf, wobey viel Salpetergas entstehet. Eisen und arsenikhaltigen Kobalkönig greift die Salpetersäure anfangs sehr heftig an, und die ersten Abgüsse enthalten fast reinen Kobald, die nachherigen Aufgüsse von Salpetersäure wirken immer langsamer, die Abgüsse sind immer unreiner oder eisenhaltiger, und bisweilen widerstehen die letzten Portionen der Auflösung in reiner Salpetersäure so hartnäckig, daß man mehr Säure verschwendet, als der dadurch gewonnene Kobald werth ist; werden die Abgüsse eingedickt, so fängt das Eisen an sich entweder als Ocher oder als arsenikfaures Eisen oder als beyde zugleich, je nachdem viel oder wenig Arsenik in dem Metallgemische gewesen ist, abzusondern. Die Auflösung eines eisenhaltigen Kobaldkönniges in Königswasser geht leichter als in bloßer Salpetersäure von statten, weil die Salzsäure das Eisen nicht nur leicht auflöset, sondern auch aufgelöset behält.

H) Um die Verflüchtigung des Kobalds während der angeblichen Entweichung des Lebensstoffes (sogenannten Sauerstoffes aus dem metallischen Kalche zu erklären sagt Herr **Buchholz** „daß der Sauerstoff der „Salpetersäure eine flüchtige Natur mittheilt, ist erklärbar, und zum Theil bekannt." Mir ist das nicht, sondern gerade das Gegentheil bekannt; denn vollkommene Salpetersäure ist bey weitem nicht so flüchtig als unvollkommene; so wenig mir nun dieser Satz weil er eben unrichtig, als eine Wahrheit bekannt ist, so unerklärbar ist es mir, wie ein unrichtiger Satz, dem die Erfahrung e diametro entgegen steht; als eine bekannte Wahrheit aufgestellet werden kann. Ueberhaupt sind der Fälle wo der Lebensstoff die Feuerbeständigkeit vermindert im Betracht derjenigen, wo er sie vermehret, sehr geringe. Man darf nur die Flüchtigkeit der vollkommen verbrannten Körper, mit der, welche den verbrennlichen zukommt, woraus sie entstunden, vergleichen, so wird man sich hievon leicht überzeugen.

1) Glücklicher als in Untersuchung des Kobaldes ist Herr **Buchholz** in der Bestimmung des Neutralitätsverhältnisses im Schwerspath S. 51 gewesen, denn es verhält sich nach seiner Angabe die Säure zur Erde wie 31:69 wenn man erstere 1000 setzt, so ist 31:69 = 1000:2226 welches mit dem stöchiometrischen, so wie es die Neutralitätsreihe 4tes Stück §. XXXII, G, Nr. 5. erfordert, nehmlich 1000:2222, sehr genau übereinstimmt. Das Buchholzische Verfahren war aber auch hier so zweckmäßig, daß ein genaues Resul-

tat

tat entstehen muste: Weniger übereinstimmend mit stöchiometrischen Wahrheiten ist dagegen das Resultat in Betreff des Neutralitätsverhältnisses in der salzsauren Schwererde oder Schwererdensalz, wo die Säure gegen die Erde wie $18\frac{4}{9}:65\frac{5}{9}$ oder wenn man das erste Glied 1000 setzt, wie 1000:3554 angegeben wird: Die Zahl 3554 ist viel zu groß; die Reihe 4tes Stück §. XXXII. Nr. 5. erfordert nur 3119,4 oder 3120. Wenn Herr **Buchholz** die Zahlen $20\frac{7}{118}$ und $63\frac{11}{118}$ zum Resultat angegeben hätte, so würde das Verhältniß genau mit dem stöchiometrischen übereinstimmen; die von Herrn **Buchholz** zur Schließung dieses Verhältnisses gewählten Vordersätze sind aber auch so beschaffen, daß sich keine genauere Uebereinstimmung erwarten ließ. Zwar scheinet das Verhältniß $20\frac{7}{118}:63\frac{11}{118}$ von dem $18\frac{4}{9}:65\frac{5}{9}$ demjenigen der keinen deutlichen und vollständigen Begriff von dem geometrischen Verhältniß hat, nicht sehr abzuweichen, weil die Zahlen beyderseits nur um 2 weniger oder mehr differiren; allein diese Differenz ist, sobald die Glieder wie hier der Fall eintritt, im geometrischen Verhältniß betrachtet werden, ziemlich groß, sie trägt $\frac{1}{59}$ des ganzen aus. So richtig demnach auch das von Herrn **Buchholz** aufgefundene Neutralitätsverhältniß in dem Schwerspath ist, so unrichtig ist dessen Behauptung, daß es mit dem Kirvanischen 33:67 genau zusammentreffe, denn es ist 33:67 = 1000:2030, die Zahl 2030 weichet aber von obiger Buchholzischen 2226 im ganzen um $\frac{1}{11}$ ab, mithin ist der Unterschied zwischen diesen

sen Angaben nicht so geringe als Herr **Buchholz** S. 52. glaubt.

Seite 75 u. f. erzählt Herr **Buchholz** seine Methode die Thonerde rein darzustellen; ich glaubte aber kaum meinen Augen trauen zu dürfen als ich mich daselbst mit folgenden Worten citirt fand. „Richter „schlägt eine Methode in einem seiner Hefte: (Ueber „die neuern Gegenstände der Chymie 2tes St. §. 59 u. f.) „vor, die Thonerde von Schwefelsäure zu befreyen, die „darin besteht, die gefällete Thonerde wieder in caustischer Lauge aufzulösen, und dann durch Salzsäure „wieder zu fällen und auszusüßen; so sinnreich auch „dieses Verfahren ist, so wenig vortheilhaftes und „praktisches wird ein jeder darin finden, wer es lieset; „besonders wenn etwa noch ein kurzes und vortheilhaftes Verfahren diese Reinigung zu bezwecken, ausfindig zu machen wäre." Das glaube ich sehr gern, daß derjenige, der die von Herrn **Buchholz** mir zugeeignete Methode lieset, wenig vortheilhaftes und praktisches darin antreffen, zugleich aber auch, wenn er meine Verfahrungsart aus meinen Schriften selbst geschöpft hat, sich über die unverzeihliche Nachläßigkeit sehr wundern wird, mit welcher Herr **Buchholz** mein Verfahren seinen Lesern referiret. Man lese §. 60. des 2ten St., Ueber die neuern Gegenstände, wo meine Methode deutlich und ausführlich beschrieben ist, es wird die gefällete Thonerde nicht in caustischer Lauge aufgelöset, sondern mit derselben, nachdem sie vorher getrocknet worden, nur zu einem Teige angerieben, getrocknet,

trocknet, geglühet, ausgelauget, der erdige Rückstand d. h. die von mittelsalzigen und alkalischsalzigen Theilen befreyete Thonerde in Salzsäure aufgelöset, und nachdem diese salzsaure Thonauflösung noch auf Schwefelsäure versucht, und alle Spuhr derselben durch salzsaure Schwererde verbannet worden, dann erst durch kohlensaures Kali niedergeschlagen; und nach gehöriger Aussüssung gelinde getrocknet. Heist das die Thonerde in caustischer Lauge auflösen, und aus derselben durch Salzsäure niederschlagen? wie Herr **Buchholz** von meiner Methode erzählt, ist mein Verfahren nicht gerade das Gegentheil davon? Wenn Herr **Buchholz** in Betrachtung bey seinen eignen Versuchen nicht glücklicher ist als im lesen, und referiren der meinigen, da er nicht nur in Hinsicht der Reinigung der Thonerde sondern auch der des Kobaldkalches (Siehe B) meine Methode ganz verkehrt vorträgt, so wird es gewissermaaßen verzeihlich seyn, wenn man in dessen Behauptungen, was die Eigenschaften eines reinen Kobaldkalches betrift, ein bescheidenes Mistrauen, auch öffentlich äußert.

L) Die Verfahrungsart welche Herr **Buchholz** zur Darstellung der reinen Thonerde empfiehlt, ist folgende: die durch kohlensaures Natron aus dem gemeinen Alaun gefällete Erde wird fürs erste von der sie umgebenden salinischen Flüßigkeit vermittelst des Durchpressens befreyet, sodann zweymahl mit zwanzigmahl so viel destillirtem Wasser eine halbe Stunde lang ausgekocht und durchgepresset, der in dem Pressetuch befind-

liche Rückstand etwa mit eben so viel destilirtem Wasser als Allaun in die Arbeit genommen worden, aus einander geschüttelt, gesotten, und in Salzsaure aufgelöset; diese Auflösung wird abermals durch kohlensaures Natron zerlegt, der Niederschlag ausgesüßet, und anfänglich an der Luft, nachgehends aber in gelinder Wärme getrocknet. Diese Thonerde soll frey von Schwefelsäure seyn, nicht mit Säuren brausen, im Wasser aber sehr aufquellen; zwey Unzen derselben sollen aus einem Pfunde Allaun erhalten werden, und durch Glühen 0,28 am Gewicht verliehren.

M) Es ist bekannt genug, daß wenn man sich der feuerbeständigen alkalischen Salze zur Fällung der Thonerde bedienet, erstere kohlensauer seyn müssen, wenn man nehmlich den Verlust der Thonerde, welcher durch die Auflösung derselben in dem zur Abscheidung überflüßig zugesetzten Fällungsmittel entstehen kann, ganz verhüten will. Man setzt das Fällungsmittel dem Alaun im Ueberfluß zu, weil die Thonerde in dem Rufe stehet, einen Theil Vitriolsäure hartnäckig an sich zu behalten; und ich gestehe gern meinen Zweifel gegen die Reinheit der noch so sorgfältig mit Alkali gesottenen und ausgesüßeten aus dem gemeinen Alaun veranstalteten Niederschläge. Man weiß, wie hartnäckig manche alkalische Erden diese oder jene Säure den Zerlegungsmitteln verweigern; ein sehr bekanntes Beyspiel liefert die Kalcherde in Hinsicht der Phosphorsäure; sind beyde in Verbindung, so sind auch wiederholte Auflösungen und Fällungen nöthig, um die

Kalch-

Kalcherde von der Phosphorsäure ganz zu befreyen: Verschiedene Erscheinungen die ich an den durch Kali aus dem gemeinen Alaun erhaltenen Niederschlägen wahrgenommen, berechtigen mich zu oberwähnten Zweifel; daher veranstaltete ich die Mischung des durch kohlensaures Kali aus dem gemeinen Alaun erlangten wohl ausgesüßeten Niederschlages, mit trockenem kohlensauren Kali, nebst dem Glühen dieser Mischung, und ich fand, daß ein Theil des Kali hierdurch in vitriolisirten Weinstein (schwefelsaures Kali) umgeändert war. Die von Salztheilen durch Auslaugen befreyete Thonerde lösete sich zwar nur durch anhaltendes Sieden in Salzsäure auf, allein der aus der erlangten abgeklärten Thonauflösung durch kohlensaures Kali gewonnene wohlausgesüßete Niederschlag lösete sich nachdem er gelinde getrocknet war, desto leichter und mit Aufbrausen begleitet in der Salzsäure auf. Die auf diese Art gewonnene Thonerde war sehr locker, und verlohr durch das schwache Glühen nebst der Eigenschaft mit Säuren aufzubrausen, beynahe die Hälfte ihres Gewichtes; der Gewichtverlust bestehet übrigens nur etwa zum dritten Theile in Kohlensäure, das übrige ist Wasser, welches letztere die kohlensaure Bittererde ebenfalls in großer Menge enthält.

Man siehet leicht ein, daß die nach meiner Methode gereinigte Thonerde, wovon ich noch ein paar Unzen besitze, sehr von der Buchholzischen verschieden ist, die durch Glühen nur 28 Procent am Gewicht verliehrt;

liehrt; dahingegen die Gewichtsabnahme bey der meinigen beynahe 50 Procent beträgt.

Ob es eine reine kohlensaure Thonerde gebe, darüber sind die Meinungen, wie bekannt, ganz verschieden. Ein berühmter Scheidekünstler äußerte mir letzthin mündlich den Verdacht, daß meine kohlensaure Thonerde noch Kali enthalte, vermittelst dessen sie mit Säuren brause; dies ist aber, wie aus meiner Reinigungs-Methode zu ersehen, unmöglich. Wenn evident erwiesen werden könnte, daß die Verbindung der Thonerde mit der Kohlensäure eine Unmöglichkeit ist, so müste die von mir dargestellete mit Säuren brausende Thonerde, die Eigenschaft zu brausen von einer andern Erde erhalten haben, die ein Bestandtheil des dazu angewandten Alauns gewesen wäre. Der Fall ist denkbar, daß der gemeine Alaun etwas Gips in seiner Christallisation enthalten kann. Um meine Thonerde auf Kalcherde zu prüfen, lösete ich etwas von derselbigen in Salzsäure auf, und vermischte die Auflösung mit zuckersaurem Kali, es entstund keine Trübung. Sodann vermischte ich Kalchsalz (salzsaure Kalcherde) mit dem zuckersauren Kali, wodurch alsbald zuckersaure Kalcherde entstand; ich schüttelte die letzterwähnte trübe Flüssigkeit zur ersteren wasserhellen Thonauflösung; die Mischung blieb anfänglich trübe, bey wiederholtem Umschütteln aber bemerkte ich, daß die zuckersaure Kalcherde in der Thonauflösung verschwand. Hieraus ergiebt sich, daß die Thonerde von einer kleinen Beymischung der Kalcherde durch die gewöhnlichen Scheidungsmittel

dungsmittel nicht so wie andere Körper befreyet werden kann. Nun ist der Fall möglich, daß die Thonerde durch einen sehr geringen Theil beygemischter Kalcherde in den Stand gesetzt wird, mehr Kohlensäure mit sich zu verbinden, als der kleine Theil Kalcherde an und für sich selbst binden kann; denn die Vereinigung zweyer Körper zeigt ja so öfters eine ganz andere, und bisweilen dieselbe Eigenschaft in größerem Grade als jeder der Körper für sich alleine.

Um nun in Hinsicht einer vollkommenen reinen kohlensauren Thonerde ganz zur Gewißheit zu gelangen, habe ich aufs neue fünf Pfund Alaun in Arbeit genommen und mir zum Ziel gesetzt, einen Theil der gewonnenen Thonerde mit Kalcherde in die genaueste Verbindung zu bringen, und sodann die Abscheidung auf verschiedenen Wegen zu versuchen, um einen Weg auszumitteln, die Reinheit der Thonerde mit der höchsten Evidenz zu bewerkstelligen; läst sich eine solche Thonerde alsdenn noch mit Säuren brausend darstellen, so wird diejenige, welcher man diese Eigenschaft nicht beybringen kann, noch mit einem Stoff verbunden seyn, der die Verbindung derselben mit der Kohlensäure hindert.

Thermimetrische Betrachtung.

Ist das Christallisationswasser der Salze als Eis anzusehen? die Thermimetrie entscheidet diese Frage mit Nein: Nicht nur tropfbar flüßige und gasartige Körper enthalten gebundenen Wärmestoff, sondern auch feste Körper können solchen in sich halten.

§. XXIX.

A) Verschiedene Chymisten glauben, daß diejenige Menge Wasser, welche die Salze zu ihrer Christallisation bedürfen, gerade so viel Wärmestoff verlohren habe, als das Wasser an und für sich selbst bedarf, um als Eis zu erscheinen; sie nennen daher auch dieses Wasser nicht Christallisationswasser, sondern Christallisationseis, und meynen durch diese Veränderung in der Nomenclatur einen Erklärungsgrund zu finden, warum das Wasser mit verschiedenen festen Körpern in feste Gestalt übergehen könne. Allein die oberwähnte Veränderung der Benennung beruhet nicht nur auf einem hypothetischem Grunde, der nichts als den bloßen Schein für sich hat, sondern sie ist auch offenbar unrichtig. Durch die thermimetrischen Sätze und genaue Versuche läßt sich die Unrichtigkeit der Benennung **Christallisationseis** sehr anschauend deduciren *).

B) Um

*) Schon damahls, als ich im dritten Stück die Kritik des antiphlogistischen Systems unternahm, stellete ich mir

B) Um der thermimetrischen Deduction richtige Angaben zu verschaffen, wählte ich das Glaubersalz, weil es eins von denjenigen ist, die das Wasser in großer Menge bedürfen, um vollkommene Christallen zu bilden. Folgende Versuche wurden mit diesem Salz angestellet:

a) 1440 Theile vollkommener Christallen desselben die sich in einer Temperatur von 60 Grad Farenheit befanden, in 3405 Theile Wasser welches 170 Grad temperirt war, geschüttet, löseten sich schnell auf, während dieser Erscheinung fiel ein hineingesetztes Thermometer bis auf 120 Grad herab.

b) 1920 Theile der Salzchristallen von eben der Temperatur als die vorigen, auf eben die Art mit übrigens gleichen Umständen behandelt, ließen das Thermometer bis 108 Grad sinken.

c) 1920 Theile vollkommener Salzchristallen wurden in einem bedeckten Gefäße geschmolzen, und durch genaues Wiegen die wenigen Grane Wasser, welche während des Schmelzens verflüchtiget worden

mir vor, daß wenn ein fester Körper einen flüssigen seines Zustandes theilhaftig mache, das Entweichen des Wärmestoffs nicht die einzige Ursache sey, (3tes St. §. II. S. 12 — 15.) dies bewog mich in der nachher abgefasseten Thermimetrie (Reine Stöchiometrie) 2te Abtheilung dieser Betrachtung einen eigenen Lehrsatz nehmlich den 19ten, Seite 40 zu widmen.

worden waren, wieder hinzugemischt, die Temperatur der flüssig gewordenen Christallen war 162 Gr. sie wurden mit 3370 Theilen bis auf 145 Grad temperirten Wassers vermischt, das Thermometer fiel während der Mischung bis auf 152 Grad.

d) 1920 Theile der Glaubersalzchristallen verwittert und nachher noch einer starken doch nicht vollkommenen Glühhitze ausgesetzt, wogen nur 774 Theile; diese wurden bis zur Temperatur von 68 Gr. abgekühlt; hiezu 3405 Theilen Wasser das die Temperatur von 142 zeigte, vermischt, bewirkte die Auflösung geschwind, und das Thermometer stieg bis 144 Grad.

C) Wenn M und m die Massen zweyer Körper, C und c hingegen die Anzahlen der Temperaturgrade sind, so ist daferne die Capacität während der Mischung nicht verändert wird, $\frac{MC + mc}{M + m}$ die Anzahl der Temperaturgrade der Mischung, (Thermimetrie oder Stöchiometrie 2ter Abschnitt §. CXVIII. Lehrsatz 25) zeigt nun die Mischung eine geringere Temperatur, so wird Wärmestoff eingesogen, und im Gegentheil (nehmlich wenn die Temperatur höher ist) ausgeströhmet. Nun ist nach obigen vier Versuchen (D)

a) Im ersten Versuch $M = 1440$, $m = 3405$, $C = 60$, $c = 170$; folglich $\frac{MC + mc}{M = m} =$

$$\frac{1440.60 + 3405.170}{1440 + 3405} = \frac{665250}{4845} = 137{,}3;$$

die

die Mischung aber zeigte 120, mithin ist eine Erkältung bewirkt worden, welche 137,3 — 120 oder 17,3 Grad beträgt.

b) In dem zweyten Versuch ist M = 1920, das übrige ist wie in dem ersten Versuch; es wird demnach $\frac{Mc + mc}{M + m} = \frac{1920.60 + 3405.170}{1920 + 3405}$

$= \frac{694050}{5325} = 130,3$; die Mischung hingegen zeigte 108, folglich findet hier eine Erkältung von 130, — 108 oder 22,3 Graden statt.

c) In dem dritten Versuch war M = 1920, m = 3370, C = 162 und c = 145; daher $\frac{MC + mc}{M + m} = \frac{1920.162 + 3370.145}{1920 + 3370} =$

$\frac{799690}{5290} = 151,2$; da die Mischung von 145 bis 152 Grad stieg, so ist 152,0 — 151,2 = 0,8 oder eine Erhitzung von $\frac{8}{10}$ Grad.

d) Endlich ist in den vierten Versuch M = 774, m = 3405, C = 68 und c = 142, wodurch $\frac{MC + mc}{M + m} = \frac{774.68 + 3405.142}{774 + 3405} =$

$\frac{536142}{4179} = 128,3$ wird; da aber die Mischung eine Temperatur von 144 Grad angenommen hatte, so findet hier eine Erhitzung von 1440 — 128,3 oder 15,7 Grad statt.

D) Die Erfahrung lehrt, daß wenn gleiche Theile Wasser in der Temperatur von 167 Grad und 32 Grad zusammengemischt werden, die Temperatur der Mischung $\frac{M.167 + m.32}{M + m} = \frac{199M}{2M} = 99\frac{1}{2}$ Grad sey; wenn aber statt des Wassers von 32 Grad, Eis von eben derselbigen Temperatur genommen wird, so ist die Temperatur der Mischung nicht $99\frac{1}{2}$ sondern 32 Gr. oder auf dem Gefrierpunkt (wie in der Thermimetrie, und im 3ten Stück seines Ortes ausführlicher gezeigt worden) folglich enthalten 167—32 oder 135 Grad Temperatur des Wassers gerade so viel Wärmestoff als nöthig ist, eine eben so große Menge Wasser in der Temperatur des Thaupunktes aus dem festen in den flüßigen Zustand oder umgekehrt zu versetzen.

E) Die Größe für die specifische Wärme der wässerigen Glaubersalz-Auflösungen ist höchstens 0,75 wenn die des Wassers 1,0 ist, dergleichen Auflösungen werden also in einer Temperatur von 167 Grad Farenheit wo eine Menge Wasser in der Temperatur des Thaupunktes aus dem festen in den flüßigen Zustand versetzen können, dessen Gewicht $\frac{75}{100}$ des Gewichtes der Glaubersalz-Auflösung beträgt, d. h. die flüßige Glaubersalz-Auflösung nimmt, wenn sie von 32 Gr. Farenheit bis in der Temperatur von 167 Grad Farenheit erhoben wird, so viel Wärmestoff an, als $\frac{75}{100}$ ihres Gewichtes reines Wassers in der Temperatur von 32 Grad Farenheit verliehren, um fest oder als Eis zu erscheinen. Wenn demnach die Glaubersalz-Auflösung

so

so viel Wärmestoff annehmen soll, wodurch ein gleiches Gewicht Eis in der Temperatur 32 Grad in den flüßigen Zustand übergehet, so wird sie in die Temperatur von $\frac{167}{0,75} = 223$ Grad Farenheit gebracht werden müssen.

F) Bewirken nun 223 — 32 oder 191 Grad Farenheit einer Glaubersalzauflösung das Schmelzen einer eben so großen Menge des sich auf dem Thaupunkte befindenden Eises, so wird die Menge Eis die durch 1 Grad Farenheit geschmolzen werden kann, $\frac{1}{191}$ oder etwas unbedeutendes über 0,005 des Gewichts der Glaubersalzauflösung betragen. Nun ist das Gewicht der ganzen Flüssigkeit in dem ersten Versuch (B) 1440+3405 = 4845, in dem zweyten 1920+3405 = 5325, in dem dritten 1920 + 3370 = 5290, in dem vierten 774 + 3405 = 4179. Es ist aber

a) in dem ersten Falle eine Erkältung von 17,3 Grad, folglich 0,005.17,3.4845 = 419 d. h. es wird so viel Wärmestoff eingesogen um 419 Theile Eis in Wasser zu verwandeln.

b) Die Erkältung des zweyten Versuches beträgt 22,3; mithin ist 0,005.22,3.5325 = 594 oder die Menge des eingesogen werdenden Wärmestoffs beträgt so viel daß 594 Theile Eis geschmolzen werden können.

c) In dem dritten Versuch findet eine Erhitzung von 0,8 Grad statt, dahero ist 0,005.0,8.5290 = 21

oder

oder es ſtröhmet ſo viel Wärmeſtoff aus, als nöthig iſt 21 Theile Eis flüſſig zu machen.

d) der vierte Verſuch gab eine Erhitzung von 15,7 Grad, folglich iſt 0,005.15,7.4179 = 328 d. h. es wird ſo viel Wärmeſtoff frey als 328 Theile Eis bedürfen, um den feſten Zuſtand mit dem flüſſigen zu verwechſeln.

G) a) Vergleichet man dieſe Reſultate mit der Menge des Chryſtalliſationswaſſers ſo findet man im erſten Verſuch (weil 1920 Theile Glauberſalz-Chriſtallen 774 Theile Salzmaſſe und 1146 Theile Waſſer enthalten) nach dem Verhältniß 1920:1146, zwar 860 Theile Chriſtalliſationswaſſer; allein es wird nur ſo viel Wärmeſtoff eingeſogen, daß nicht mehr als 419 Theile, mithin nur etwann ſo viel Eis im Waſſer verwandelt werden kann wie die Hälfte von 860 Theilen Chriſtalliſationswaſſer beträgt. In dem zweyten Verſuch verhält es ſich eben ſo, denn daſelbſt ſind 1146 Theile Chriſtalliſationswaſſer vorhanden, und der eingeſogen werdende Wärmeſtoff kann nur 594 Theile Eis ſchmelzen. Es ergiebt ſich demnach ſchon aus dieſen beyden Verſuchen, daß das Chriſtalliſationswaſſer bey weitem noch nicht ſo viel Wärmeſtoff verlohren habe als das Waſſer an und für ſich ſelbſt bedarf, um zu Eis zu werden, und daß man dahero dieſes Waſſer ganz mit Unrecht Chriſtalliſations-Eis nenne.

b) Der

b) Der dritte Versuch bestättiget das noch mehr was so eben erwiesen worden, denn durch denselben wurde noch so viel Wärmestoff frey als nöthig ist, um 21 Theile Eis zu schmelzen, diese Wärmestoffsmenge ist zwar in den ersten beyden Versuchen zugleich wirksam, und ohne sie würde das Thermometer in erwähnten beyden Versuchen um so viel tieffer gefallen seyn als diese kleine Wärmestoffsmenge durch Vertheilung in der ganzen Masse erlaubt (das Sinken des Thermometer würde höchstens um 0,8 Grad d. i. noch nicht einen ganzen Grad betragen haben) allein diese wirkende Wärmestoffsmenge ist so geringe, daß wenn sie auch aufs reichlichste in Anschlag gebracht wird, der zum Flüssigwerden sich bindende Wärmestoff immer nur etwas weniges über die Hälfte, mithin bey weitem nicht so viel beträgt, als das Christallisationswasser verliehren müste, um auf den Character des Eißes Anspruch machen zu können.

H) In der (G) geleisteten Deduction hat man nicht einmal die Möglichkeit in Betracht gezogen, daß die Salzmasse um mit dem Wasser flüssig zu werden, eben so wohl als das Christallisationswasser auf den Wärmestoff Anspruch machen kann, und demohnerachtet fehlte noch überaus viel Erniedrigung der Temperatur dazu, um letzteres als Eis zu characterisiren. Da wir die Wärmestoffsmenge auf welche die eigentliche Salzmasse Anspruch macht, wenn sie mit Wasser in Auflösung tritt, hier nicht ausmitteln können, so wollen wir

zu einer andern übergehen. Der vierte Versuch (B, d) zeigt eine Erhitzung wodurch 328 Theile Eis geschmolzen werden können (F, d). In dem dritten Versuch (B, c) wurde nur so viel Wärmestoff frey, um 21 Theile Eis zu schmelzen: Da in diesem christallinisches, in jenem aber wasserfreyes Glaubersalz die Erhöhung der Temperatur zuwege gebracht hat, so folgt,

a) daß in den vierten Versuch nur eine solche Temperatur-Erhöhung in Anschlag gebracht werden kann, wodurch 328 — 21 oder 307 Theile Eis im flüssigen Zustand gesetzt werden, in so fern man nehmlich bloß auf diejenige Temperatur-Erhöhung, welche durch die wasserfreye Salzmasse zu stande kommt, sein Augenmerk richten will. Denn die wasserfreye Salzmasse tritt ja während ihrer Auflösung in Wasser auch mit derjenigen Wassermenge in Verbindung die sie zur Bildung der Christallen bedarf. Die Verbindung dieses Christallisationswassers mit der Salzmasse bringt aber jene besondre kleine Temperatur-Erhöhung hervor, mithin muß sie von derjenigen des vierten Versuches abgerechnet werden, und der Rest bezeichnet sodann die Temperatur-Erhöhung welche durch Auflösung der Salzmasse in dem bloßen Christallisationswasser bewirkt wird; diese ist demnach in erwähntem Versuch nur so groß daß 307 Theile Eis geschmolzen werden können.

b) Daß ohnerachtet durch die Temperatur-Erhöhung welche die wasserfreye Glaubersalzmasse bewirkt,

wirkt, nur 307 Theile Eis geschmolzen werden können, die Wärmestoffsmenge, welche durch Auflösung der eigentlichen Salzmasse in dem Christallisationswasser frey wird, in diesem Versuche doch wenigstens 328 — 21 + 594 + 21 = 307 + 594 + 21 = 922 Theile Eis zu schmelzen im Stande sey; denn wenn die Auflösung der eigentlichen Salzmasse in ihrem Christallisationswasser den flüssigen Zustand mit dem festen verwechselt, d. h. zu Christallen wird, so ströhmet wiederum eben so viel Wärmestoff aus als bey Auflösung der Christallen in Wasser einströhmet; dieser einströhmende Wärmestoff aber ist vermögend 594 Theile Eis zu schmelzen, und hiezu müssen noch diejenigen 21 Theile Eis gerechnet werden, welche durch die Temperatur-Erhöhung (B, c) geschmolzen werden können (G, b) die Summa beyder nehmlich 615 zu 307 addirt giebt 922 Theile Eis. Wenn demnach 774 Theile wasserfreyer Glaubersalzmasse sich mit 1146 Christallisationswasser zu einem festen Körper nehmlich zu christallinischem Glaubersalz bilden, so wird so viel Wärmestoff frey, daß 922 Theile Eis in der Temperatur des Thaupunktes ihren festen Zustand mit dem flüssigen vertauschen können.

c) Daß wenn man auch um diese ganze Menge hier frey werdenden Wärmestoffs bloß dem Wasser zueignen zu können, den sich wiedersprechenden Satz

annehmen wollte, daß das Wasser wenn es sich erhitzt und flüssig ist, Wärmestoff verliehre, man doch das Christallisationswasser hierdurch nicht als Eis characterisiren könne, denn das Christallisationswasser beträgt in dem Versuch 1146 Theile, und die frey werdende Wärme kann nicht mehr als 922 Theile Eis schmelzen: Hierdurch ist also abermals die Unrichtigkeit des Ausdruckes **Christallisationseis** eben so unwiedersprechlich wie oben (G) deducirt.

I) Wenn es gegen alle richtige Begriffe von Temperaturveränderung des Wassers ist, anzunehmen, daß es (für sich allein betrachtet) Wärmestoff verliehre, zugleich aber in der Temperatur erhöhet werden und bey solchen Umständen auch noch vollkommen flüssig bleiben, ja auch durch den Wärmestoff in eben dem Grade ausgedehnet und verdichtet werden könne, so werden uns die durch obige Versuche bewirkten Erscheinungen und die Resultate des thermimetrischen Calculs zu folgenden Schlüssen berechtigen.

a) Daß, weil die Auflösung eines Körpers in Wasser (wie die Erfahrung lehret) eine andre Wärmestoffs-Empfänglichkeit besitzt, als das verhältnißmäßige arithmethische Mittel aus beyden, die während der Auflösung entstandene Erhöhung oder Erniedrigung der Temperatur nicht bloß der damit begleiteten Verdichtung oder Ausdehnung

des

des Wassers sondern auch der Veränderung der Wärmestoffs-Empfänglichkeit, welche der Körper während seiner Auflösung im Wasser erduldet, zuzuschreiben sey, und daß der sich im Wasser auflösende Körper entweder Wärmestoff einsauget oder solchen ausströhmet. Fände keines von beyden statt, alsdenn wäre die Wärmestoffs-Empfänglichkeit in beyden Theilen unverändert und die der Auflösung dem vorerwähnten verhältnißmäßigen arithmetischen Mittel gleich. (Thermimetrie, Erklärung 20. Zusatz 3.)

b) Daß demnach die Wärmestoffsmenge wodurch jene 307 Theile Eis geschmolzen werden können (H, a) wenigstens zum Theil in dem festen wasserfreyen Glaubersalz gebunden sind, mithin als gebundener Wärmestoff des festen Zustandes angesehen werden müssen (Thermimetrie, Erklärung 20. Zusatz 2 und 3)

c) Daß selbst dem christallinischen Glaubersalz von jener Wärmestoffsmenge wodurch 21 Theile Eis geschmolzen werden können (G, H) ein Theil zu komme, welcher als gebundene Wärme des festen Zustandes betrachtet werden kann.

d) Daß weil, wenn sich christallinisches Glaubersalz in Wasser auflöset, ein Theil der erniedrigten Temperatur der eigentlichen Salzmasse zugeschrie-

ben werden muß (a) von jenen 419 und 594 Theilen Eis (G, a) in so fern sie auf das Christallisationswasser bezogen werden sollen, noch eine beträchtliche Menge Theile (Eis) abgerechnet werden müsse, und demnach der Gedanke jenes Wasser als Eis betrachten zu wollen, einen noch weit höhern Grad der Unmöglichkeit erreicht, als bereits G und H, c deducirt worden.

e) Daß der Wärmestoff, welchen ein und derselbige feste Körper bedarf um flüssig zu werden; in Hinsicht seiner Größe sehr verschieden sey, je nachdem der feste Körper für sich allein oder bald mit diesem bald mit einem andern Körper in flüssigen Zustand treten soll; denn die eigentliche Glaubersalzmasse bedarf um für sich allein flüssig zu werden, weit mehr Wärmestoff als wenn sie sich in Wasser auflöset oder mit demselben flüssig wird.

f) Daß demnach die Menge des gebundenen Wärmestoffs des festen Zustandes eines und eben desselbigen Körpers bald größer bald geringer seyn könne als der Körper zum Flüssigwerden bedarf, je nachdem er für sich allein oder je nachdem der andre Körper beschaffen ist, mit welchem er flüssig werden soll: So ströhmet z. B. das wasserfreye Glaubersalz während seiner Auflösung in Wasser noch so viel Wärmestoff aus, daß die Hälfte seiner Christallen flüssig werden könnten

(F, b; H,)

(F, b; H,) zum Flüssigwerden für sich selbst aber ist die ganze Menge gebundenen Wärmestoffs des festen Zustandes viel zu geringe; denn wenn dies nicht wäre, so müßte das wasserfreye Glaubersalz nicht fest sondern an und für sich selbst flüssig seyn, und bedürfte um flüssig zu werden nicht der Glühehitze. Hingegen besitzen die Glaubersalzchristallen (und folglich auch die in ihnen enthaltene wahre Salzmasse) bey weitem nicht so viel gebundenen Wärmestoff des festen Zustandes als zu ihrem Flüssigwerden so wohl für sich selbst als mit Wasser gehört, denn ersteres kann ohne erhöhete Temperatur nicht bewerkstelliget werden (B, c) und im letzteren Falle wird Wärmestoff eingesogen (B, b; F, b.)

K) Da das Wasser in dem christallinischen Glaubersalz, ohne sich des gröbsten mathematischen Widerspruches schuldig zu machen, nicht als Eis betrachtet werden kann, so wird dies noch weit weniger bey solchen Salzen geschehen können, die eine ungleich geringere Menge Wasser als das Glaubersalz zu ihrer Christallisation bedürfen; mithin ist der Ausdruck Christallisationseis aus der Nomenclatur einer Wissenschaft, die auf systematische Vollkommenheit vorzüglichen Anspruch macht, ganz zu verbannen: Denn dieser Ausdruck bringt eine unrichtige Vorstellung zu wege; unrichtige Begriffe aber verleiten zu eben so unrichtigen Schlüssen, welche wenn sie wieder als Prämissen ge-

braucht werden, eine fruchtbare und öfters ganz unversiegbare Quelle von Irthümern darstellen.

L) Wenn nun das Christallisationswasser der Salze seinen festen Zustand dem Entweichen des Wärmestoffs nicht ganz sondern nur zum Theil verdankt, so folgt unwiedersprechlich, daß dieser feste Zustand des mit den Salzmassen in Auflösung stehenden Wassers wenigstens zwey Ursachen haben müsse, welche auch sehr leicht aufzufinden sind; die eine Ursache ist das Entweichen einer Menge Wärmestoffs während der Christallisation und die andre ist die Auflösung der festen Masse mit der flüssigen selbst: Man kann ohne den mindesten Irthum zu veranlassen, den niedrigsten Grad der tropfbaren Flüssigkeit als den niedrigsten Grad der Festigkeit betrachten; in Ansehung der Festigkeit und Flüssigkeit giebt es zwischen dem höchsten und niedrigsten Grade unendlich viele Zwischengrade, welche bloß auf dem Verhältnisse der Kraft des Zusammenhanges der Theilganzen unter sich gegen die Schwerkraft oder die Kraft beruhen, womit jeder Theilganze von der Erde Mittelpunkt gezogen wird. Tritt nun eine feste Masse mit einer flüssigen in Auflösung (welche nach meinem Begriffe die Vereinigung heterogener Theile zu homogener Theilganzen ist) so ist der Grad der Festigkeit oder Flüssigkeit, welchen die Auflösung besitzt, als eine Funkzion (oder verhältnißmäßiges Mittel) aus den Graden der Festigkeit oder Flüssigkeit beider Bestandtheile zu betrachten, (wie in den bereits oben angeführten

geführten Orten der Thermimetrie und des 3ten Stücks bereits gezeigt worden ist). Nun kommt aber die vorhin angezeigte erste Ursach, nehmlich: die veränderte Wärmestoffsempfänglichkeit d. h. entweder ein Ausströhmen oder Einströhmen des Wärmestoffs hinzu, durch ersteres wird der Grad der Festigkeit vermehrt, durch letzteres hingegen verringert. Wenn wir die Grade der Festigkeit und Flüssigkeit unter sich selbst gegen einander, sodann aber mit den specifischen Wärmestoffungen auf das genaueste vergleichen könnten, so würden wir ohne Zweifel jenen zum Theil a priori feststehenden Satz in der Erfahrung überall bestättiget finden *).

Analyse der Oberschlesischen Steinkohlen von *Lagiewnik* und *Sabrze*.

§. XXX.

Man findet bereits in dem 7ten Stück §. LXXIX. eine Analyse der schlesischen Steinkohlen, welche zu Waldenburg gefördert werden. Gegenwärtige Sorten wurden mir abermals zur stöchiometrischen Unter-

*) Einige Worte muß ich dieser Abhandlung noch hinzufügen: Wenn man auch die sp. Wärmestoffung der Glaubersalzauflösungen größer oder kleiner annehmen wollte, als ich selbige angenommen habe; so würden sich doch die hier vorgetragenen Sätze nicht nur eben so leicht, sondern auch noch eben so evident deduciren lassen.

suchung eingesandt. Die Versuche geschahen nach der Anleitung welche 7tes Stück §. XXIX. und 9tes Stück §. XXX. zu finden ist. Die genaueste Prüfung gab außer dem asphaltischen Stoff, und reinen Kohlenstoff, nichts als Kalcherde, Thonerde, Kieselerde und Eisenkalch an; eine ganz unbeträchtliche Spuhr Braunstein fand sich inzwischen doch eingemischt, so wie auch die Steinkohlen selbst einen kleinen Theil Schwefel enthielten, der aber ebenfalls wegen seiner Unbeträchtlichkeit nicht besonders bestimmt werden konnte. Ich habe die Bekanntmachung dieser Analyse aus dem Grunde für nützlich erachtet, weil sie als ein Beytrag dienen kann, die Verschiedenheit des innern Gehaltes der Steinkohlen, die in äußern Kennzeichen öfters wenig von einander abweichen, kennen zu lernen. In dieser Absicht habe ich auch die sp. Schwere nicht nur der Steinkohlen selbst, sondern auch der daraus dargestellten Coaks mit beygefügt.

No. 1.

Sorten Steinkohlen.			und zwar rohe Steinkohlen, deren absolutes Gewicht = 1,0000		
Nummer.	Fund-Ort derselben.		deren specifische Schwere gegen die des Wassers = 1,000	lieferten Coak	lieferten reine Asche
1.	Lagiewnik	Oberkohle	1,304	0,6563	0,0097
2.		Mittelkohle	1,288	0,6406	0,0211
3.		Unterkohle	1,307	0,6445	0,0470
4.	Zabrze	Oberkohle	1,277	0,6406	0,0102
5.		Mittelkohle	1,294	0,6445	0,0150
6.	Sp	Unterkohle	1,297	0,6049	0,0180

No. 2.

No. 2.

Nummer	Rohe Steinkohlen, deren absolutes Gewicht = 1,0000 enthielten					
	Aspaltischen Stoff	fast reinen Kohlenstoff	Kalch-Erde	Thon-Erde	Kiesel-Erde	Eisen-Erde
1.	0,3437	0,6466	0,0013	0,0016	0,0030	0,0038
2.	0,3594	0,6195	0,0020	0,0025	0,0107	0,0059
3.	0,3555	0,5975	0,0024	0,0029	0,0349	0,0068
4.	0,3594	0,6304	0,0004	0,0011	0,0063	0,0024
5.	0,3555	0,6295	0,0012	0,0026	0,0055	0,0057
6.	0,3906	0,5914	0,0004	0,0009	0,0148	0,0020

No. 3.

Coaks, deren absolutes Gewicht = 1,0000

Nummer	deren specifische Schwere gegen die des Wassers = 1,000	liefer-ten reine Asche	enthalten				
			Kohlenstoff	Kalch-Erde	Thon-Erde	Kiesel-Erde	Eisen-Erde
1.	1,070	0,0148	0,9852	0,0020	0,0025	0,0046	0,0057
2.	1,030	0,0329	0,9671	0,0032	0,0040	0,0165	0,0092
3.	0,756	0,0730	0,9270	0,0037	0,0046	0,0542	0,0105
4.	1,072	0,0160	0,9840	0,0007	0,0017	0,0098	0,0038
5.	0,997	0,0232	0,9768	0,0018	0,0041	0,0085	0,0088
6.	0,900	0,0295	0,9705	0,0006	0,0015	0,0242	0,0032

No. 4.

No. 4.

Reine Asche, deren absolutes Gewicht = 1,0000

Nummer	äußere Kennzeichen in Hinsicht der Farbe	äußere Kennzeichen in Hinsicht des Zusammenhanges	enthält Kalch-Erde	enthält Thon-Erde	enthält Kiesel-Erde	enthält Eisen-Kalch.
1.	bräunlichweis.	jede	0,1356	0,1694	0,3137	0,3813
2.	heller bräunlichweis	Sorte war	0,0991	0,1232	0,5000	0,2777
3.	blässer als Nr. 1.	sehr	0,0514	0,0634	0,7417	0,1435
4.	fast wie Nr. 2.	locker und	0,0474	0,1077	0,6123	0,2326
5.	zwischen Nr. 1. und Nr. 2.	staubicht.	0,0770	0,1749	0,3704	0,3777
6.	wie Nr. 3.		0,0220	0,0500	0,8200	0,1080

Bemer-

Bemerkungswerth bleibt es, daß hier diejenigen Steinkohlen-Sorten und deren Coaks desto größeren Gehalt an Asche besitzen, je geringer ihre sp. Schwere ist, wie aus Nr. 1. und Nr. 3. ersehen werden kann; das Oberkohl ist jedesmahl das sp. schwereste, das Mittelkohl etwas sp. leichter, und das Unterkohl am sp. leichtesten, eben so enthält das Oberkohl weniger Asche als das Mittelkohl, und dieses wiederum weit weniger als das Unterkohl.

Nachtrag zu §. I. betreffend die specifische Schwere der Platina.

Es ist bekannt, daß die specifische Schwere der reinen Platina sehr verschieden angegeben wird; die Ursache dieser Verschiedenheit liegt nicht allein in dem verschiedenen Grade der Verunreinigung dieses zum Abwiegen auf der Wasserwaage gebrauchten Metalles, sondern auch darinn, daß zur Bestimmung der sp. Schwere öfters nur sehr kleine Massen angewendet worden: Einige Zeit nach dem Abdruck des §. 1 hatte ich Gelegenheit einen Versuch dieser Art mit einer ziemlich großen Masse vorzunehmen: Das Stück rein geschmiedete Platina wog 1 Pfund 20 Loth $\frac{3}{4}$ Quentchen, und verlor im Wasser nur 2 Loth und 2 Quentchen: Wenn man alles in Viertheilen eines Quentchens darstellet, so wäre die specifische Schwere der Platina $\frac{835}{40} = 20{,}875$ oder 20 $\frac{7}{8}$. Wenn durch diesen

Versuch

Versuch die sp. Schwere dieses Metalles auch nicht so hoch steigt, wie bisweilen angegeben worden, so ist sie doch weit größer als die des Goldes, mithin bleibt die Platina das dichteste unter allen bis jetzt bekannten Metallen.

Ende des zehnten Stücks.

Ch. Verf. Eberhardsberg der wollkommene
Ehrenhafte beständige Gesell: Ag a — 26 = 97680
Bücher über Zeichn. A. X. S. 29. 30, 7766 ...

Ch. Verf. Eberhardsberg der wohlkommene
Ehrenhafte (+) beständige Gesell: Ag a + 16 = 95680
R. über Zeichn. (A. X. S. 58)
0,575 ... Ag.

Ch. Verf. Eberhardsberg der vollkommene
ansehnliche (+) beständige Gesell: Ag a + 86 = 0,3515
R. über Zeichn. (A. X. S. 140)
0,3496 ...

Wolfsberg Bild ist gestochen Wolfsberg.
(A. X. S. 92.)

Wolfsberg ist seines Verf. Eberhardsberg
Bruder wohl bekannt. (A. X. S. 153.)

Ao w Xy. Versucht ist Leben und Kirche in seinen
Jahren 4 Gleich Jahre. 0—0 über 24.
1000 Z. Oc messen 159,9 Ag Kgl. um Oc+
Jahr werden. Der Gleich $\frac{Ag}{a+30b}$ über ist = 161,4.

1000 Z. Xyc messen 91,47 Ag Kgl. um Xyc+
Jahr werden. Der Gleich $\frac{Ag}{a+60b}$ ab. ist = 91,74
($\frac{Ag}{a+61b}$ ist = 90,46).
1000 Z. O—Oc messen 130,8 Ag Kgl. um Oc+c
Jahr werden. Der Gleich $\frac{Ag}{a+39b}$ ab. ist = 130,8.

BSB Bayerische StaatsBibliothek
MDZ Münchener DigitalisierungsZentrum Digitale Bibliothek

Richter, Jeremias Benjamin,

Ueber die neuern Gegenstände der Chymie

Bd.: 10

Breßlau ; Hirschberg ; Lissa 1800
Chem. 256-10
urn:nbn:de:bvb:12-bsb10073619-7
VD18 90099303